ENCYCLOPÉDIE
CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chimiques à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecole polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOUILLET, ingénieur directeur de la maison Christophle
M. BOURGEOIS, préparat. du cours de chimie organique au Muséum; BOURGOIN, profes. à l'Ecole de pharmacie
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; An. CARNOT, directeur des études de l'Ecole des Mines;
CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié; CLÈVE, prof. à l'Université d'Upsal; Ch. CLOEZ, répét. à l'Ec. polytechnique
CUMENGE, ingén. en chef des mines; CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ing. en chef des manuf. de l'Etat; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, direct. des teintures des manuf. de l'État
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'Etat; EUVERTE, directeur des forges de Terre-Noire
De FORCRAND, docteur ès-sciences; GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, dir. du laboratoire municipal; L. GRUNER, inspecteur général des mines
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, doct. ès-sciences; JOLY, maître de conf. à la Sorbonne
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, administrateur de la Société des manufactures des produits chimiques du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines; MALLARD, prof. à l'École des mines
MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Dijon; MARGUERITTE, président du conseil d'administ. de la Cie paris. du gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MATBEY, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; MOISSAN, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'Ecole polytechnique; NIVOIT, professeur à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élève de l'Ecole polytechnique; OGIER, directeur du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police
PABST, chimiste principal du labor. municipal; PARMENTIER, profes. à la faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des usines de prod. chim. du Midi; PERSOZ, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie; RIBAN, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse; SARRAU, professeur à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy; SCHLŒSING, prof. au Conserv. des arts et métiers
SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État; TERREIL, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures
VERNEUIL, prof. de chimie; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres; VILLIERS, agrégé à l'École de pharmacie
VINCENT, professeur à l'École centrale; VIOLLE, professeur à la Faculté des sciences de Lyon
et WELDON, membre de la Société royale de Londres, etc., etc.

TOME V. — APPLICATIONS DE CHIMIE INORGANIQUE

2e SECTION. — **INDUSTRIES CHIMIQUES**

11e Partie. — **MÉTALLURGIE**

8e *cahier*

DÉSARGENTATION DES MINERAIS DE PLOMB

Par M. ROSWAG
Ingénieur civil des Mines

PARIS
DUNOD, ÉDITEUR
LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES
49, Quai des Augustins, 49

1884

MÉTALLURGIE

DE LA

DÉSARGENTATION DES PLOMBS ARGENTIFÈRES

Par M. Ct ROSWAG,
Ingénieur des Mines.

PRÉLIMINAIRES.

1. La métallurgie de l'extraction de l'argent des plombs bruts argentifères traverse, depuis une quarantaine d'années, une série de phases accidentées, de tentatives de perfectionnements et de temps d'arrêt divers, qui démontrent, à quiconque suit ce curieux mouvement, que la période de complet développement ou de constitution définitive n'est pas encore achevée : cette branche de l'industrie obéit, elle aussi, à la loi commune du progrès. Trois méthodes extraient l'argent du plomb : la *coupellation directe*, jadis exclusive et seule, la *cristallisation* et le *zingage*. Ces deux dernières, nées pour ainsi dire d'hier, partagent, aujourd'hui encore en deux camps opposés (je n'ose pas dire hostiles), le petit nombre d'industriels qui exécutent la séparation des deux métaux.

De ces deux dernières méthodes, en est-il une, jusqu'à présent, qui soit arrivée à une parfaite application, dans tous les cas donnés ; à ce que l'on pourrait appeler son assiette fixe, soit comme simplicité, soit comme facilité et rapidité de travail, soit comme économie et généralité ? Les *desirata*, de part et d'autre, sont encore bien nombreux, quoique les tentatives faites pour les réaliser aient été extraordinairement actives et dignes d'un meilleur sort, vu le coût considérable de ce genre d'expériences industrielles.

2. L'opération métallurgique qui consiste à séparer l'argent du plomb se complique aujourd'hui de toute une série de manipulations qui reposent : les unes, sur des réactions chimiques industriellement neuves et quelques-unes fort com-

plexes; les autres, sur des phénomènes physiques et mécaniques originaux, en sorte qu'elle envahit le domaine de la physique, de la mécanique et de la chimie industrielle et technologique, dans ce que ces sciences ont de plus difficile et de plus ardu : elle exige en effet les plus sérieuses connaissances (en sus évidemment des aptitudes financières et commerciales connexes d'un traitement de métaux de premier ordre), à cause des réactifs spéciaux et nombreux dont il faut connaître à fond les propriétés les plus intimes.

3. L'objet de cette étude est de mettre de l'ordre et de la netteté dans les résultats acquis, de les classer à leur place, si cela est possible, et d'aplanir par suite les difficultés de la tâche de l'ingénieur ou du fabricant.

Je suis ainsi logiquement conduit à faire trois grandes divisions. Dans la *première partie*, j'examinerai les conditions générales de la fabrication et les méthodes générales pratiquées.

Dans la *deuxième*, j'étudierai individuellement les procédés divers, au point de vue de la *manipulation*, des *appareils* et du *prix de revient*.

Cette sorte de monographie faite, je tirerai quelques conclusions générales dans la *troisième partie*.

Mettre de l'ordre et de la netteté dans cette matière n'est pas chose précisément aisée, car la méthode du zinc surtout est très variée; elle s'est largement étendue; et, de l'avis d'éminentes sommités dans la science industrielle, elle tend sous des formes diverses à se substituer à la cristallisation.

C'est le traitement particulier de l'alliage triple de plomb, zinc et argent, qui résulte du zingage, et qu'on nomme généralement *crasses riches*, qui produit ces nombreuses variantes et qui diversifie notablement les aspects de la question que nous allons aborder.

4. La cristallisation, mécanique ou à bras (le pattinsonage, comme on l'appelle), cèdera-t-elle réellement la place au zingage?

Le courant de l'opinion en France et en Angleterre, jusqu'à l'apparition du pattinsonage mécanique de M. de Bouheden, et surtout de celui à la vapeur d'eau de MM. Luce et Rozan, était assez nettement favorable à la méthode du zinc : aujourd'hui l'opinion a subi un revirement et est de nouveau en suspens dans ces pays. En Espagne et en Allemagne, la préférence pour le zinc persiste encore jusqu'à présent, sauf peut-être dans le cas des plombs pauvres. Pour moi, je n'hésite point à penser que zingage et cristallisation sont indispensables, qu'ils doivent coexister et ne prédominer l'un sur l'autre que par suite de circonstances bien spéciales, déterminées dans la deuxième partie de ce travail.

5. Pour asseoir un jugement qui permette un choix raisonné des deux méthodes en présence, il faut une analyse très minutieuse des procédés, tant au point de vue technique que commercial.

Dans la *cristallisation*, qu'elle se fasse mécaniquement ou non, il y a cinq manipulations fondamentales, savoir :

A. Le *raffinage* des plombs bruts, ou nettoyage préalable de leurs impuretés;
B. La *cristallisation* proprement dite, pour plombs marchands et plombs riches;

C. La *coupellation* de ces plombs riches ;

D. Le *traitement des résidus* (oxydes, crasses antimonieuses, abzug, litharges, fonds de coupelle, etc., etc.);

E. Les *retours d'opération*.

Or, il y a précisément aussi cinq manipulations fondamentales dans la méthode du zinc, quel que soit le procédé, savoir :

A'. Le *raffinage préalable* des plombs bruts, pour élimiuer les impuretés;

B'. Le *zingage et le raffinage* ultérieur obligatoire des plombs, pour les rendre marchands ;

C'. Le *traitement des crasses riches ou alliage ternaire*, résultat du zingage.

C'est ici que la méthode se ramifie : les unes sacrifient le zinc qui sert de réactif; les autres, au contraire, cherchent à le revivifier plus ou moins totalement, comme métal ou comme produit mercantile ;

D'. Le *travail des résidus* (oxydes, etc., matières zingueuses et antimonieuses, etc.), comme pour la cristallisation, et enfin :

E'. Les *retours d'opération*.

Il faut donc, pour porter un jugement correct, comparer d'abord les cinq manipulations parallèles des deux méthodes entre elles, et on arrivera finalement à reconnaître si la somme des frais, pour tel cas d'usine spécial et pour telle variante du procédé, est notablement inférieure, pour l'une des méthodes, à la somme des frais de l'autre, de manière à pouvoir décider l'adoption de la plus avantageuse.

Cette comparaison aura pour facteurs importants, outre les conditions diverses, locales et économiques de l'usine, le prix des réactifs, des combustibles, des transports, de la main-d'œuvre, etc.

Parmi ces éléments, les *réactifs*, caractéristiques d'une méthode, le *combustible*, variable comme prix dans de larges proportions, suivant les contrées de fabrication, et la *main-d'œuvre*, sont ceux qui influent le plus sur le prix de revient.

Une méthode ne peut techniquement se comparer à une autre que si on suppose égales les circonstances de ces divers éléments; commercialement, les méthodes se placeront dans un ordre différent, précisément par suite de la substitution des chiffres locaux et spéciaux aux chiffres généraux techniques.

Supposons, par exemple, un prix de revient calculé en francs, pour les cinq opérations de la cristallisation et du zingage, composées chacune d'elles de prix de réactifs, charbon, main-d'œuvre et frais spéciaux, en francs; avec des valeurs, exprimées en fonction d'une lettre : m, pour la main-d'œuvre ; n, pour le combustible ; z, pour le zinc (m, n, z, étant les prix par tonne de plomb brut). Avec cette notation, on obtiendra une formule générale du prix de revient, indépendante autant que possible des circonstances spéciales de la localité, mais caractéristique de la méthode examinée, permettant par suite de la juger techniquement. En substituant à ces lettres m, n, z, leurs valeurs locales et spéciales, pour une position donnée d'usine, on obtiendra le prix de revient commercial, réel et vrai pour la localité.

C'est cette manière d'analyser que j'emploierai. A toute personne engagée dans l'industrie des plombs argentifères se présentent fréquemment deux questions à résoudre, lors d'une installation à faire, soit comme création totale nouvelle,

soit comme perfectionnement du matériel, de l'outillage et du travail existants. Ces deux questions auxquelles il faut savoir répondre sont les suivantes :

1° Quelle est la meilleure méthode, au point de vue technique, eu égard aux conditions du plomb argentifère, comme marché d'achat, de vente, teneur en argent, etc. ?

2° Quel est, parmi les divers procédés de cette méthode, techniquement la meilleure, le procédé le plus économique, comme travail et conditions locales ?

C'est certainement le procédé qui satisfera à cette dernière question qui sera choisi, après une critique judicieuse et un examen sévère et approfondi de toutes les conditions générales et locales.

Pour ne pas augmenter les complications, je n'isolerai pas les prix de la main-d'œuvre de ceux des frais divers; ceci est d'autant plus acceptable que, comme on le verra, les variations des prix de salaires d'un pays à l'autre ne sont pas très grandes : cela tient à ce que, dans les pays où la main-d'œuvre ordinaire et courante est bon marché, celle des ouvriers habiles et spéciaux (coupelleurs, conducteurs, mécaniciens, etc.) est plus élevée. Je n'introduirai donc point la lettre m de la main-d'œuvre dans les prix de revient ci-après formulés, et je n'emploierai que les trois éléments suivants :

n, prix de la tonne de combustible (*houille*), auquel je ramènerai, par une conversion facile en francs, celui du coke et du bois, etc., lorsqu'il y a lieu;

z, prix de la tonne de zinc, et

k, poids du zinc employé comme réactif.

6. Ainsi que je l'ai dit plus haut, il y a de nombreuses variantes dans la méthode du zinc.

Il y a d'abord l'ancien et le premier né des procédés, connu sous le nom de Parks (1850, usine Llanely, Angleterre). Dans ce procédé, l'affinage préalable (A') subsiste, comme dans le pattinsonage (A). Le zingage (B') donne lieu à du plomb pauvre qui dans les commencements ne se nettoyait pas bien du zinc. La *calcination*, (c'est le mot anglais pour le raffinage), était lente, donnait des masses considérables d'écumes, à cause de l'insuffisance du *poling* ou perchage au bois du plomb fondu, ayant pour but d'éliminer le zinc allié. Depuis on est parvenu à des plombs marchands de bonne qualité. La troisième manipulation (C'), traitement des *crasses riches*, se fait, par M. Parks, par voie de sublimation ou distillation du zinc, sur le tiers du plomb mis en travail, en laissant dans les cornues du plomb riche à coupeller. Cette manipulation est toujours très délicate; le plomb attaque les cornues. La coupellation subsiste, mais elle n'est plus, comme au pattinsonnage, du 1/8 ou 1/9 du plomb mis en œuvre, mais du 1/16 seulement. Le traitement (D') des résidus est également fort lourd et entouré de difficultés ; car l'oxyde de zinc est très réfractaire.

Le procédé Parks est évidemment né à la suite des expériences de Karsten, publiées en 1842 et qui établissaient la propriété qu'a le zinc métallique d'enlever l'argent au plomb zincifère ; il était à l'état d'essai en 1850, et donnait lieu à quelques publications, entre autres dans la *Revista minera*, journal des ingénieurs, espagnols (vers l'année 1853), ainsi qu'à un certain retentissement qui ne manqua pas d'appeler l'attention des métallurgistes désargenteurs.

7. C'est un peu après la même époque du travail de Parks en Angleterre, que j'installai de mon côté, en Espagne, à la Carolina (1854), des expériences très suivies, à la suite des tentatives signalées par Karsten, dans ses *Archives* (t. XXV). Il s'agissait de rendre lucrative une extraction de l'argent de 20 tonnes de plomb produites par jour, qui, à cause de la cherté du bois (broussailles) et de l'absence de houille, n'était plus que faiblement couverte par l'allocation courante (de 1/2 once d'argent par quintal espagnol de plomb) donnée, par le fabricant ou fondeur, au désargenteur ou pattinsoneur [1].

Ce sont les difficultés de la sublimation qui me firent chercher et adopter la voie alors inconnue du traitement par oxydation du zinc, parce que la distillation à 1500° de ce métal, requérant de grandes dépenses de charbon, rendait le procédé impraticable comme également trop dispendieux.

8. Récemment, plus de 25 ans après, M. Magnès a réédité le brevet de M. Parks, tombé dans le domaine public, en l'entourant de quelques modifications empruntées à d'autres inventions [2].

Pendant ce temps la méthode de cristallisation de Pattinson, généralisée tant en France qu'en Espagne, se perfectionnait dans ses détails et prospérait.

Le raffinage préalable des plombs, indispensable pour certaines marques très chargées d'antimoine, et surtout très difficile pour les plombs sortant du travail des résidus de la cristallisation, appelés pour cette raison *plombs laques*, donnait lieu à l'application de réactifs oxydants, plus ou moins efficaces et économiques, parce que l'antimoine, se concentrant dans les résidus, stérilisait comme vente une partie assez importante du stock acheté.

A peine l'essor de la méthode du zinc se dessinait-il, — très péniblement du reste, tant à cause de la difficuté de nettoyer les plombs désargentés par ce métal, que de celle de séparer l'argent du zinc et du plomb, constituant les *crasses riches*, — apparaît la méthode de cristallisation *mécanique* sous plusieurs formes donnant une vie nouvelle à la cristallisation.

9. Voici le tableau chronologique que je crois pouvoir dresser des divers brevets, inventions, recherches, tentatives, etc., ayant relation à la désargentation des plombs [3].

Je distinguerai les procédés au zinc en deux classes : ceux qui sacrifient le zinc et ceux qui le revivifient plus ou moins intégralement.

1. L'allocation était de 62fr,38 par tonne de 1000 kilogrammes. (Voir plus loin le tableau des conversions de poids et monnaies, etc.)

2. Le brevet Magnès a été pratiqué et, je crois même, acheté par M. *Figueroa, marquis de Villamejor*, l'un des grands fabricants de plomb et d'argent d'Espagne ; le même qui, il y a précisément vingt-quatre ans maintenant, s'écriait en levant les yeux au ciel, avec un sourire convaincu, alors que je lui proposais de désargenter au zinc : « Mais, monsieur, c'est de la folie ! Vous allez salir encore davantage nos plombs déjà si impurs ! » C'était là en effet un des écueils. M. *Figueroa*, arrivé premier au pattinsonnage (car c'est lui qui installa la première usine en France avec le système *Pattinson*, au *Rouet*, à Marseille, il y a de cela bientôt trente-trois ans), a cependant fini par appliquer le zingage; mais il est arrivé presque dernier.

3. Je ferai évidemment, dans un appendice, s'il y a lieu, toutes les rectifications nécessaires, si je venais à commettre quelque erreur. C. R.

PATTINSONAGE.	ZINGAGE	
	ROCÉDÉS QUI PERDENT LE ZINC :	PROCÉDÉS QUI LE REVIVIFIENT :
		1842. — Essais de *Karsten* (à *Tarnowitz*, Hongrie) sur les propriétés du zinc, comme extracteur de l'argent du plomb. Distillation du zinc argentifère en cornues.
1847. — Brevet *Johnston*. Raffinage préalable des plombs par des sels alcalins.		
1849. — Brevet *Hug Lee Pattinson*, pour la cristallisation à bras. (*Newcastle on Tyne*, Angleterre.)		
		1850. — Brevet *Parks* (11 juin, n° 13 118). Distillation des crasses riches en cornues. (*Llanely*, Angleterre.)
		1851. — 2me Brevet *Parks* (24 juin, n° 13 675). Addition pour les doses de zinc.
		1852. — 3me Brevet *Parks* (8 mai, n° 13 997). Addition pour la liquation.
1852. — Brevet Docteur *Richardson* (n° 14 073). Raffinage préalable des plombs antimonieux pour leur emploi comme céruse.		**1852**. — Nouveaux essais de *Karsten* et *Lange* à (*Tarnowitz*, Hongrie). Distillation des crasses riches en cornues.
1854. — Brevets *Pontifex et Glassford*. Raffinage préalable des plombs aux nitrates alcalins.		
	1856. — 1er Brevet *Roswag*. Boîte de zingage au fond de la chaudière, avec agitateur. Élaboration des crasses riches à la coupelle. (*Carolina*, Espagne.)	
	1859. — 2me Brevet *Roswag* et *Labatie*. Élaboration des crasses riches à la coupelle, après oxydation lente sur bain de plomb. (*Bègles*, France.)	
1860. — Brevet *Warner*. Raffinage préalable des plombs au moyen d'une boîte contenant du nitre et autres oxydants.		
1860. — Brevet *Worsley* (n° 26) Pattinsonage mécanique. Perfectionnements de *Jordan*.		

PATTINSONAGE.	ZINGAGE.	
	PROCÉDÉS QUI PERDENT LE ZINC :	PROCÉDÉS QUI LE REVIVIFIENT :
1860. — Brevet *Baker*. Raffinage préalable des plombs, surtout antimonieux, au moyen des nitrates, chlorates, hypochlorites alcalins et alcalino-terreux, sulfate de fer, bisulfate de potasse et de soude, peroxyde de manganèse.		
		1861. — 3[me] Brevet *Roswag* et *B[o] Marin* (31 janvier). Élaboration des crasses riches par l'acide sulfurique. Régénération du zinc à l'état de sulfate (*Sampier d'Arena*, Italie.)
		1861.— Première mention de l'emploi des acides par *Parks*.
		1861. — Addition au 3[me] Brevet *Roswag*, pour l'acide chlorhydrique. Zinc à l'état de chlorure de zinc. (*Sampier d'Arena, Italie.*)
1863 — Brevet *Boudehen*. Pattinsonage mécanique. (*Rouen*, France ; *Holzappel*, *Nassau*, et depuis, à l'usine de *Stolberg*, Allemagne.)		
		1866. — Brevet *Cordurie* (18 octobre, n° 93127). Nettoyage du plomb zingueux par la vapeur d'eau à trois atmosphères ; oxydation des crasses riches par la vapeur : le reste comme au 3[me] Brevet *Roswag*.
	1866. — Brevet *Flach* (31 décembre, n° 3449). Fonte de tous les résidus zingueux (crasses riches et plombs zingueux) au four à manche. Usines : *Burgfeger*, *Mechernich* (Allemagne), puis en Angleterre (usine *Parr*).	
	1866. — Procédé *Pirath* et *Yung*. Raffinage des plombs zingueux au sel marin. (*Commern*, *Eiffel*, Allemagne).	
	1866. — Brevet *Herbst* frères. Raffinage préalable au chlorure de plomb. Raffinage des plombs zingueux au sulfate de plomb et à la chaux, au sel de *Stassfurth*, au sel ammoniac. (*Call*, *Eiffel*, Allemagne.)	

PATTINSONAGE.	ZINGAGE.	
	PROCÉDÉS QUI PERDENT LE ZINC :	PROCÉDÉS QUI LE REVIVIFIENT :
1869. — Brevet *Luce* et *Rozan* (24 août, n° 86 671) Pattinsonage mécanique à la vapeur d'eau. (*Marseille*, *Pontgibaud* France, Angleterre, etc.)		
		1872. — 4[me] Brevet *Roswag* et *Pauville* (n° 313, 31 janvier 1872, en Angleterre, et 6 janvier 1872, en France). Amalgame des crasses riches. Restitution du zinc métallique et du mercure. (*Havre, France.*)
		1872. — 5[me] Brevet *Roswag* et *Pauville*. Transformation du chlorure de zinc en blanc de zinc par la chaux. (*Paris.*)
		1873. — Brevet *Magnès*. Copie de celui de *Parks*, etc.
		1876. — 6[me] Brevet *Roswag* et *Hamilton Geary* (n° 4426, 15 novembre, *Angleterre*). Traitement des crasses riches par l'acide acétique. Raffinage par l'air comprimé de 2 à 3 atmosphères.
		1877. — 7[me] Brevet *Roswag* et *Marin* (11 août 1877, Espagne). Restitution du zinc à l'état de céruse ; suppression des plombs *laques*, et régénération de l'acide acétique.

10. Il convient aussi de mentionner ici une méthode de désargentation par la soude caustique, de MM. Thomas-Payen. J'ignore si leur procédé appliqué dans les Bouches-du-Rhône continue à marcher : j'en donnerai les détails connus[1].

En ajoutant à cette liste le traitement, connu de temps immémorial, des plombs coupellés *directement*, soit à la coupelle anglaise (à sole mobile et voûte fixe),

1. Me sera-t-il permis de constater, en passant, que ce tableau — qui établit l'indiscutable paternité de *Karsten* et de *Pattinson*, comme créateurs des idées de zingage et de cristallisation ? — établit aussi que les *constants* efforts que j'ai faits dans cette branche métallurgique, me donnaient bien droit à la rectification qui m'a été accordée, dans ses *Notes additionnelles* au *Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb*, par le regretté M. *Grüner*, professeur à l'École des Mines (p. 12 et 13, t. XVI, 1869). M. Cordurié n'a réellement inventé que son excellent appareil à la vapeur d'eau surchauffée pour oxyder le zinc des plombs zingueux et des crasses riches ; le reste, je l'avais pratiqué déjà en *Espagne* et à *Bègles* (France), ainsi qu'il résulte des dates ci-dessus.

soit à la coupelle allemande (à sole fixe et voûte mobile), le lecteur aura un tableau assez complet des méthodes diverses appliquées actuellement par les extracteurs d'argent du plomb brut.

11. Dans la Première Partie se trouveront réunis et les caractères communs aux trois méthodes employées, sans spécification de détails, et les généralités indispensables pour bien embrasser la question sous toutes ses faces.

Le commerce des plombs argentifères est surtout *anglais*, *français* et *espagnol :* les relations des poids et monnaies de ces trois régions ont par suite besoin d'être très exactement spécifiées et seront consignées ci-après. Comme les achats et ventes sont des pratiques usinières fort importantes et font partie intégrante du bagage technique du désargenteur, il y aura une place importante à leur donner dans cette Première Partie.

12. Pour la rédaction de ce travail, j'ai mis largement à contribution tous les auteurs qui ont traité la matière et dont je donne la liste plus loin. Je ne puis m'empêcher de citer spécialement les travaux de M. Grüner, qui reviendront fréquemment sous ma plume; l'article : *Plomb* et *argent*, de *M. Hautefeuille*, ancien élève de l'École Normale, et dont la notoriété en chimie métallurgique est si répandue et universellement acceptée; ainsi que le remarquable travail sur la métallurgie du plomb, écrit par *M. F. de Lalande*, dans le Dictionnaire de Chimie de *M. Wurtz*, et dans lequel il a bien voulu rendre bonne justice à mes travaux; l'article si complet de M. *H. Debray*, sur les Essais des matières d'or et d'argent, et les différents mémoires publiés dans les *Annales des mines* par nos ingénieurs les plus distingués. Je mentionnerai également d'une manière spéciale les travaux de la *Berg und Hüttenmannische Zeitung* et la *Metallurgy of Lead* et *Metallurgy of Silver*, du docteur J. *Percy*, ouvrages consciencieusement élaborés.

Ci-après les ouvrages consultés et souvent extraits littéralement, lorsque les passages cités rendaient ma pensée mieux que je n'aurais su le faire.

Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb. M. L. *Grüner*, Paris; Dunod, 1868. *Extrait des Annales des mines*.

Notes additionnelles au dit mémoire. Idem; id. 1870.

Docimasie. Traité d'analyse des substances minérales. M. L. E. *Rivot*.

Métallurgie du plomb et de l'argent du même auteur, t. IV.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Ad. *Wurtz* et supp., Paris; Hachette, 1881.

Procédés de cristallisation des plombs. *Annales des mines*. J. B. *Leplay*, 5e série, t. X, p. 381 et suivantes (1836).

Idem, id. *Annales des mines*. M. *Sentis*, t. XIV, p. 75 et suivantes.

Idem, id. *Annales des mines*. MM. *Coste et Perdonnet*, t. VII.

Idem, id. *Annales des mines*. M. *Philips*, t. VIII.

Idem, id. *Annales des mines*. M. *Moissenet*, t. Ier, 6e série.

Idem, id. *Annales des mines*. M. *Carnot*, t. VI, 6e série.

Idem, id. *Annales des mines*. MM. *Zeiler* et *Henry*, t. VII, p. 447 et suivantes.

Idem, id. *Annales des mines*, M. *Replat*, t. XVIII.

Procédés de cristallisation des plombs, id. *Annales des mines*, M. *Philips*, t. VIII.
Idem, id. *Annales des mines*. M. *Bouty*, t. XVII.
Idem, id. *Annales des mines*. MM. *Luce et Rozan* fils, t. III, 7[e] série, 1873, p. 160 et suivantes.
Mémoire sur l'argent. Annales des mines. MM. *Durocher et Malagutti*, t. XVII, 3[e] série, 1842 à 1851, p. 245, 461, etc.
Metallurgy of Lead. D[r] J. *Percy*, 1870, J. Murray, Londres.
Metallurgy of Silver. D[r] J. *Percy*, 1880, J. Murray, Londres.
Métallurgie de B[o] Kerl. Revue de Liège.
Journal des mines de Vienne.
Journal des mines de Prusse.
Archives de Karsten. Mémoire sur Tarnowitz, par M. Teichmann.
Zeitschrift für das Berg Hütten und salinen Wessen in Preussen, t. XV.
Mise en parallèle des procédés Flach et Cordurié, broch. de M. H. Sieger.
Mémoire sur la désargentation des plombs par le zinc et le mercure, C. Roswag, 1872.
Dictionnaire de chimie industrielle, Bareswill et Aimé Girard.
Dingler Journal, t. CXLII.
Journal for chemicher Reich., t. LXII.
Miltheilungen der Hannöverische Gewerbes Verein, 1862.
Berg und Hüttenmännische Zeitung, divers numéros et articles, entre autres ; n° 47, 1859 ; n° 8 et n° 14, 1860, etc.
Revue universelle des mines, 1863, *Cahen*.
Chimie industrielle, J. B. *Dumas*.
Chimie générale. Pelouze et *Fremy*.
Idem, id. *Paul Schützenberger*, Hachette, 1880.
Revista minera, journal des Ingénieurs espagnols.
Les métaux précieux au point de vue économique. C[t]. *Roswag*, 1865.
La question monétaire, idem, 1875.
Essais des matières d'or et d'argent. DICTIONNAIRE DE CHIMIE de M. *Wurtz*, articles de MM. *H. Debray, F. de Lalande et Hautefeuille*.
Etc., etc.

15. Voici quelles sont les conversions usitées commercialement et employées dans ce mémoire, pour les poids et les monnaies en ce qui concerne spécialement la désargentation des plombs.

POIDS.

1° **En Espagne.** — *a*. L'*once* espagnole pèse 28^{gr},75.

Le *quintal* espagnol pèse : 46 kilogrammes.

On estime l'argent par onces espagnoles au quintal.

b. 1000 grammes d'argent = 1^{kg} = 34,75 onces espagnoles.

c. En multipliant par 0,625, on convertit les onces espagnoles au quintal espagnol en grammes par tonne (*qq*^{t} est mis par abréviation de *quintal*

Ex. : 5 onces d'argent par *qq*^{t} espagnol équivalent à :

$5 \times 0{,}625 = 1^k{,}875$ d'argent à la tonne.

d. Réciproquement, en multipliant les grammes à la tonne par 0,00165, on obtient les onces espagnoles au quintal espagnol. Ex. : $1875^{gr} \times 0{,}00165 =$ 5 onces espagnoles.

e. Pour ramener des quintaux espagnols à la tonne, (ou aux 100 kilogrammes), on use du coefficient 21,74; car $1000^{kg} = 46^{kg} \times 21{,}74$; $(100^{kg} = 46 \times 2{,}17)$.

On a encore l'habitude en Espagne de payer les frais de désargentation aux désargenteurs indigènes à raison d'une *demi-once d'argent* par qq[1] espagnol.

2° **En Angleterre.** — Une *once* anglaise pèse $31^{gr}{,}10$ (once troy); elle vaut donc : 1,081 fois l'once espagnole et l'once espagnole n'est donc que les 92,5 pour 100 de l'anglaise; c'est 7 1/2 pour 100 de moins. Le *hunderdweight* est le quintal anglais $= 50^{kg}{,}808$. La tonne $= 20$ qq^x $= 4$ quarters de 5qq^x $= 1015^{kg}$. Quelques-uns admettent 1016 kilogrammes.

Anciennement, en Angleterre, on usait le *fodder* qui vaut 21 quintaux anglais de 112 livres avoir-du-poids, $=$ 2352 livres $= 1065^{kg}{,}69$.

Il y a donc une différence de 1 quintal sur la tonne anglaise de 20 quintaux, soit 2240 livres $= 1014^{kg}{,}94$ (en chiffres ronds : 1015 kilogrammes).

Il est fréquent dans les anciens auteurs de voir ramener l'once d'argent au *fodder* de plomb argentifère ; une once troy par *fodder* de plomb argentifère $= 0{,}000026$.

3° **En Allemagne.** — On se sert maintenant des poids français ; anciennement on se servait du *centner*, ramené aujourd'hui à 50 kilogrammes, et pour les teneurs en argent, du *quint*, équivalent à 5 grammes exactement : ce dernier poids est usité dans les laboratoires des usines allemandes pour les teneurs en argent des plombs.

MONNAIES.

1° **En Espagne.** — Le real-vellon $= 1/4$ piécette $= 0^f{,}25$. Couramment dans le public, la piécette vaut 1 franc $= 4$ rvn; mais, en banque, en Espagne, la piécette persiste à valoir $1^f{,}25$, ce qui ne s'explique guère.

2° **En Angleterre.** — 1 *livre sterling* $= 25$ francs (en banque $25^f{,}25$) $= 100$ rvn $= 20$ shellings.

1 shelling $= 1{,}25 = 12$ pence ou deniers;

1 penny $= 0^f{,}125$.

3° **En Allemagne.** — 1 *marc* $= 1^f{,}25 =$ 1 shelling anglais $=$ 1 piécette espagnole (de banque).

Le marc se divise en centièmes, comme le franc.

1 pfenning $= 0^{marc}01 = 0^f{,}125$.

Anciennement on se servait des *groschen* et des *pfennigs* ; l'équivalence est la suivante :

1 *groschen* = 1 shelling et 1/6 de pfennig = 1fr,25.
10 pfennigs = 1 groschen.

ABRÉVIATIONS

T, tonne;
lb, livre;
£. st., livre sterling;
Pb, plomb;
sh, shelling;
py ou *de*, pence ou deniers.

14. Une dernière réflexion pour terminer ces préliminaires.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, il nous arrivera de donner quelques détails sur des procédés de désargentation qui ont été abandonnés, toutes les fois qu'il nous a paru utile de rappeler les efforts faits et les expériences acquises ; et cela dans le but d'éviter une répétition de ces efforts et de ces expériences par quelques nouveaux chercheurs. A ce propos je dirai même qu'un manuel d'*expériences* métallurgiques *non réussies*, serait certainement le plus utile et le meilleur complément des traités de métallurgie. L'ingénieur et l'industriel ne puisent dans ces derniers que ce qui fonctionne bien, dans des circonstances données, souvent locales; mais on lui laisse presque toujours ignorer le champ immense des recherches successives, les unes négatives, les autres positives et souvent fort lentes, qui ont amené le perfectionnement.

Il en est ici des ingénieurs comme des capitaines de navire, qui connaissent, par les cartes marines, la ligne à suivre pour arriver à destination ; mais quand ces cartes présentent comme complément l'indication des bas-fonds, des bancs de sable, les récifs, des dunes, des écueils semés sur la route, elles seront pour lui bien autrement précieuses et utiles; car leur connaissance exacte constitue précisément l'expérience nautique.

PREMIÈRE PARTIE.

EXAMEN DES CARACTÈRES COMMUNS AUX DIVERSES MÉTHODES DE DÉSARGENTATION DES PLOMBS.

15. Nous diviserons cette première partie en deux chapitres, savoir :
CHAPITRE I. *Considérations générales.*
CHAPITRE II. *Méthodes de désargentation au point de vue général.*

Le chapitre I : *Considérations générales*, se divise en trois sections :
1re SECTION. — *Caractères des trois métaux en jeu : argent, plomb, zinc.*
2e SECTION. — *Essais chimiques en usage dans les usines de désargentation pour argent, plomb, zinc. — Id. pour alliages de ces trois métaux. — Signes distinctifs auxquels on reconnaît les métaux étrangers contenus dans l'argent, le plomb, le zinc, tels que : cuivre, antimoine, or, etc. — Chalumeau. — Analyse spectrale. — Détails sur divers réactifs employés dans la désargentation.*
3e SECTION. — *Achats de plombs argentifères. — Prises d'essai. — Marchés du plomb doux, des lingots d'argent, des saumons de zinc. — Variations des prix. — Tarifs divers de désargentation. — Détails sur quelques produits marchands de la désargentation.*

Le chapitre II : *Méthodes de désargentation au point de vue général*, se subdivise également en trois sections, savoir :
1re SECTION. — *Coupellation directe des plombs argentifères. — Analyse des produits. — Appareils en usage. — Coupelle allemande. — Coupelle anglaise. — Manipulations. — Comment la cristallisation s'est trouvée plus économique que la coupellation directe.*
2e SECTION. — *Cristallisation ou pattinsonnage. — Rapport des cristaux aux culots. — Théorie des chaudières conjuguées.* — Idem *des chaudières en batterie. — Cristallisation mécanique et à la vapeur.*
3e SECTION. — *Zingage. — Théorie et faits. — Doses de zinc. — Division en deux classes : procédés qui revivifient le zinc et procédés qui le perdent. — Appendice : Méthode à la soude*

CHAPITRE PREMIER.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

PREMIÈRE SECTION.

CARACTÈRES DES TROIS MÉTAUX EN JEU : ARGENT, PLOMB ET ZINC.

16. Nous renvoyons à la partie chimique de l'Encyclopédie pour des détails circonstanciés sur les caractères chimiques de l'argent, plomb, et zinc et les réactions diverses que ces trois métaux présentent ; nous n'indiquerons ici que les faits essentiels que doit connaître le désargenteur.

§ I. ARGENT.

17. L'argent, représenté par Diane chez les alchimistes, par le symbole *Ag* dans les formules chimiques et métallurgiques, par le nombre 107,93 comme équivalent chimique, est un métal solide à la température ordinaire, sans odeur ni saveur, d'un blanc éclatant quand il est frais, et susceptible de prendre un aussi beau poli que l'acier bruni. Il réfléchit alors la chaleur et la lumière avec une intensité extrême. Son pouvoir rayonnant est si grand qu'on ne peut même le faire entrer en fusion au foyer d'un miroir, à l'aide duquel cependant on pourrait fondre le platine : sa couleur intrinsèque en lames minces est jaune : ses vapeurs sont vertes (Hautefeuille).

Lorsqu'il n'est pas à l'état poli, son pouvoir absorbant est 12, comme pour l'or, celui du noir de fumée étant 100. C'est ce qui fait qu'un vase d'argent retient la chaleur d'un liquide plus longtemps qu'un vase de tout autre métal, hormis l'or, et justifie la préférence qu'on lui donne, surtout en Angleterre, pour les théières et les cafetières. En admettant le pouvoir réflecteur comme complémentaire du pouvoir absorbant, il serait de 88, celui du cuivre jaune étant supposé égal à 100.

Sa conductibilité pour la chaleur est représentée par 975, celle de l'or étant 1000 ; sa conductibilité électrique est 73,6, celle du cuivre étant 100. Sa dilatation linéaire est de 0,000019512, pour une augmentation de température de 1°, de 0° à 100° ; en fraction ordinaire $\frac{1}{523}$. Son coefficient de dilatation pour 1° est 0,0191. Sa chaleur spécifique 0,057.

Il est plus dur que l'or, c'est-à-dire qu'il se raye plus difficilement que lui ; il est plus mou que le cuivre. C'est pour en augmenter la dureté que, dans les monnaies, on l'allie avec ce métal. L'alliage d'argent à $\frac{1}{10}$ de cuivre paraît être moins dur que l'alliage d'or à $\frac{1}{10}$ de cuivre.

L'argent est moins malléable que l'or, c'est-à-dire, qu'au laminage et au martelage, ce dernier, se réduit en feuilles plus minces ; l'argent occupe toutefois le second rang pour le laminage et le cinquième pour le martelage ; il peut être réduit en feuilles de 16 dix-millièmes de millimètre d'épaisseur

Il occupe également le second rang comme ductilité ; c'est-à-dire que c'est, après l'or, le métal qui se laisse étirer en fils les plus fins ; 5 centigrammes d'argent ont pu être étirés en un fil de $94^{m},23$ environ de longueur : un fil d'un millimètre carré de diamètre rompt sous une charge de 28,5 kilogrammes à 0° (Baudrimont).

L'argent est très sonore : le son *sui generis* de ce métal le fait distinguer facilement des autres métaux ; cette qualité de son a reçu le nom d'*argentin*.

Il cristallise en cubes octaèdres.

Le poids du mètre cube est de 10474 kilogrammes ; son poids spécifique excède celui du fer, cuivre, étain et zinc ; il est presque égal à celui du plomb, qui pèse 0,970 de plus que lui ; il est la moitié environ de celui du platine fondu. Par l'écrouissage et le martelage, on augmente la densité de l'argent jusqu'à 10,542.

18. L'argent, d'après les expériences au pyromètre de Daniell, entre en fusion à 1873° Fahrenheit, correspondant, par conséquent, à 1073° centigrades et 14° du pyromètre Wegdewood[1].

1. La correspondance des degrés centigrades, Fahrenheit, Réaumur et degrés pyrométriques, est la suivante :

n étant en général le nombre de degrés :
n degrés Réaumur = 1,25 n degrés centigrades.
= 2,25 n degrés Fahrenheit + 32 degrés Fahrenheit.
n degrés centigrades = 0,80 n degrés Réaumur.
n degrés centigrades = 1,80 n degrés Fahrenheit + 32 degrés Fahrenheit.
n degrés Fahrenheit = n degrés centigrades — 17,76 degrés centigrades.
= n degrés Réaumur — 14,21 degrés Réaumur.
1 degré Wedgewood = 132 degrés Fahrenheit.
= 73,33 degrés centigrades.

Le zéro du pyromètre Wedgewood correspond à 580 degrés centigrades, ou 464 Réaumur, ou 1077,5 degrés Fahrenheit. On n'est pas absolument d'accord sur le point de départ, que quelques auteurs font varier depuis 538 degrés centigrades jusqu'à 562 et même 580 degrés.

. En métallurgie et en chimie, on se sert fréquemment pour indiquer la température des nuances lumineuses qui y correspondent. Voici cette correspondance établie par M. Pouillet, à l'aide du pyromètre à air :

Nuances.		Degrés centigrades correspondants.
Rouge	naissant	525
	sombre	700
Cerise	naissant ou rouge vif	800
	franc	900
	clair	1000
Orange	foncé	1100
	clair	1200
lanc	franc	1300
	suant	1400
	éblouissant	1500

(Agenda Dunod, *Arts et Manufactures*, *Chimie*, 1883.)

En fusion, il est blanc bleuâtre, miroitant. Il est volatil, mais moins qu'on ne le pense généralement; c'est surtout en dissolution avec d'autres métaux, comme dans le plomb et le zinc, lorsqu'ils se volatilisent, que l'argent émet des vapeurs : dans les fourneaux où on le fond en lingots, il est très ordinaire de trouver les briques, qui en forment les parois, pénétrées de globules d'argent; le même phénomène se produit dans les creusets qui servent à l'opération. Il bout à une température qui n'est pas encore déterminée[1]; mais, placé dans le courant d'une pile très énergique, il entre en ébullition, et mis au foyer d'une forte lentille, ou bien encore soumis à l'action du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il se volatilise avec rapidité, en produisant une lumière et une flamme verte intense. Ceci suppose, comme on le verra ci-après, une température minima de 2600 degrés. On peut le souder sur lui-même, comme le fer, l'or, le platine.

19. Le *mercure l'attaque à froid* et le dissout en formant avec lui un amalgame. Le chlore l'attaque très lentement. L'hydrogène sulfuré le noircit rapidement à la température ordinaire, en le transformant en sulfure d'argent noir. Il résiste à l'action prolongée de l'*eau non salée*, de l'air, de l'oxygène, mais moins que l'or; l'*iode l'attaque vivement;* l'acide chromique le transforme en chromate rouge d'argent.

Il est soluble dans l'*acide sulfurique concentré bouillant*, et dans l'acide nitrique, qui est son véritable dissolvant; il *est insoluble dans l'acide acétique.*

Les réactions indiquées en italique sont employées dans l'industrie métallurgique.

20. Insistons sur la volatilisation de l'argent à de hautes températures : ce phénomène, pour le désargenteur, a besoin d'être parfaitement étudié. Il a été dit plus haut que c'est à la faveur d'un dégagement de vapeur des métaux alliés que l'argent est entraîné (également à l'état de vapeur) : pour cela, il faut atteindre la température d'ébullition desdits métaux. Le plomb et le zinc, qui dans ce travail vont presque constamment et simultanément être en jeu, n'entrent en ébullition qu'à 1040 degrés, tous les deux: tant qu'on restera au-dessous notablement de cette température, il n'y aura point de danger de volatiliser de l'argent.

Le point d'ébullition de l'antimoine est voisin du rouge vif. L'arsenic se volatilise même sans fusion; sa vapeur jaune citron est très reconnaissable au fourneau à moufle et son odeur d'ail, aussitôt que la vapeur s'oxyde, est caractéristique : à 564°, on est certain que l'argent accompagne l'arsenic et l'antimoine dans les vapeurs, lorsqu'ils sont tous les trois présents dans le plomb et dans le zinc. Le mercure forme déjà, des vapeurs à 100° et entre en ébullition à 357° : l'argent est entraîné dans les amalgames; le mercure entraîne aussi du zinc avec l'argent en vapeur, si ces trois métaux sont en présence : toutefois, ainsi qu'on le verra plus loin, les quantités entraînées sont très faibles; et, malgré la grande affinité du mercure pour l'argent, celui-ci l'est moins, à cause de la plus grande volatilité du zinc sans doute.

Beaucoup de métallurgistes croient que l'argent *s'oxyde* facilement, surtout

1. Certains auteurs indiquent que l'argent est volatil au rouge blanc: comme on le verra plus loin, cela n'est exact que lorsqu'il est allié au plomb ou au zinc.

dans l'opération de la coupelle, où le phénomène principal, à côté de la filtration que produisent les os, réside dans l'oxydation du plomb, de l'antimoine, de l'arsenic, etc. Beaucoup de fondeurs de minerais de plomb croient que la teneur en argent des scories de plomb, — qu'elles proviennent du four à réverbère ou du four à manche, — est également due à une oxydation de l'argent, sous le vent du tirage de la cheminée ou des tuyères. J'ai la conviction que l'argent ne peut être oxydé que difficilement et seulement lorsque l'oxygène sort d'une combinaison à l'état naissant ou bien encore sous des influences électriques et calorifiques intenses. MM. Debray et Vauquelin ont oxydé l'argent dans un courant de gaz oxygène et dans une flamme riche en oxygène « *à une très haute température* ». En l'absence de la détermination de cette température, et eu égard aux faits que je signalerai ci-après, il n'est pas douteux qu'elle n'atteigne bien au delà de 2500°.

Signalons un cas remarquable d'oxydation de l'argent à l'état *naissant*, c'est-à-dire la formation de l'oxyde d'argent très rapide, lorsque l'oxygène est uni à l'azote. Ainsi l'union de l'oxygène et de l'argent, qu'on ne peut obtenir directement même au rouge blanc, s'obtient à l'aide d'un corps intermédiaire, combiné avec l'oxygène : l'état de combinaison favorise l'attaque qui se fait à l'état naissant, c'est-à-dire, à cet état particulier, généralement caractérisé par des phénomènes calorifiques et électriques spéciaux, à la faveur desquels l'élément est éliminé. En citant le chiffre de 2500° comme température d'oxydation *minima* de l'argent dans un courant de gaz oxygène, on peut s'appuyer sur la belle expérience faite par MM. Deville et Debray, pour déterminer la température de la flamme du chalumeau, alimenté avec un mélange de deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène. Ces savants ont fondu une masse de platine dans un four à réverbère en chaux, au moyen de la flamme, à laquelle le métal a dû emprunter sa température au bout d'un certain temps. La température du platine fondu a pu être calculée, en projetant le métal fondu dans de l'eau et en mesurant l'élévation de température de la masse liquide. En déterminant les variations dans la capacité calorifique du platine avec la température, d'après la loi de Pouillet, et la chaleur latente de fusion dudit métal par la formule de Person, on trouve que la fusion du platine a lieu à 2500°.

Par l'emploi de la méthode de Bunsen, qui consiste à faire détoner un mélange d'hydrogène et d'oxygène, étendu de plus ou moins d'azote pour faire varier la température de combustion, ce savant est arrivé au chiffre de 2854° : le chiffre de 2500° que nous avons indiqué comme limite de température à laquelle l'argent peut s'oxyder directement sous un courant de gaz oxygène pur ou mélangé d'air paraît donc être un minimum, puisque c'est encore à 300 degrés au-dessus (température de la flamme oxhydrique) que l'oxydation a été constatée.

21. Le phénomène curieux d'occlusion d'oxygène dans l'argent sur le point de *rocher*, c'est-à-dire, d'envoyer en toutes directions des boursouflures et végétations, au moment de sa solidification, — fait constaté par M. Samuel Lucas, essayeur de la monnaie de Londres, par Gay-Lussac et étudié à fond par M. Levol, — démontre d'une façon nette l'inoxydabilité de l'argent dans la coupellation, c'est-à-dire à une température qui ne dépasse pas ordinairement de 800 à 900°, point où la litharge est fondue.

La litharge, c'est-à-dire le protoxyde de plomb, jouit de cette même propriété de dissoudre de l'oxygène, lorsqu'il est en fusion, et de *rocher*. Lorsque la croûte de litharge est déjà solidifiée à la surface, l'éruption de gaz oxygène, que l'on nomme *rochage*, est due à la brusque sortie des bulles de gaz oxygène, expulsées par la solidification; pour l'argent, l'oxygène absorbé est de 22 fois son volume.

L'oxygène n'est pas le seul gaz qui jouisse de la propriété d'occlusion : on sait que le palladium métallique absorbe jusqu'à 982 fois son volume d'hydrogène.

Cette propriété de l'argent de rocher a permis à M. Deville de constater les phénomènes si importants de la dissociation de la vapeur d'eau.

22. L'ozone, suivant M. Schoenbein, à l'état humide, oxyde l'argent : l'oxygène naissant, d'après M. Houzeau, également : nous venons d'en citer un cas. Les alcalis et les carbonates alcalins n'ont aucune action sur lui, raison pour laquelle, dans nos laboratoires, nous attaquons toutes les matières qui doivent être soumises aux alcalis dans une bassine ou dans un creuset d'argent.

23. Le nitre, le chlorate de potasse, corps essentiellement oxydants, n'ont également aucune action sur l'argent.

Tous les métallurgistes savent qu'en fondant du plomb argentifère dans un moufle, c'est-à-dire dans une atmosphère oxydante, avec du nitre, on réduit le poids du plomb métallique, sans scorifier d'argent, lequel reste tout entier dans le culot. C'est ce procédé qu'on emploie toujours, quand on ne veut pas coupeller une trop grande quantité de plomb argentifère. Le plomb scorifié, transformé en litharge (PbO, protoxyde de plomb), ne contient pas d'argent.

La seule manière de faire de l'oxyde d'argent directement consiste à précipiter par les alcalis (l'ammoniaque en excès redissout le précipité) un sel d'argent : le nitrate ou l'acétate; et l'on ne réussirait point en envoyant sur de l'argent fondu un jet d'air ou de gaz oxygène, à moins d'opérer à une température de 2500 à 2800°, comme on vient de le voir.

24. Voici du reste des expériences décisives que j'ai faites et qui confirment ce point très important pour les désargenteurs, savoir : qu'il n'y a aucun danger de perdre de l'argent par *oxydation*, toutes les fois qu'on reste au-dessous de 1040°, température d'ébullition du plomb et du zinc, métaux auxquels l'argent se trouve allié dans les procédés qui font l'objet de cette étude. La croyance contraire a dominé longtemps : les pertes, attribuées à l'oxydation, ne doivent leur raison d'être qu'à des phénomènes mécaniques. Ces expériences ont été faites, en 1875, dans l'usine de M. Tessié du Mothay à Pantin, alors que ce chimiste distingué fabriquait en quantités considérables l'oxygène pour les essais d'éclairage de la place de l'Opéra de Paris, à l'aide de l'oxydation par l'air et de la désoxydation par la vapeur d'eau du permanganate de potasse ou de soude dans des cornues. J'ai placé, à plusieurs reprises, dans un four d'essai de coupelle, trois morceaux de plomb argentifère du même poids et de même teneur, en général fort riches en argent (de 7 à 15 pour 100). Après avoir laissé coupeller, comme à l'ordinaire, le premier bouton de plomb dans le four, en marche régulière, j'ai fait coupeller les deux autres boutons dans les mêmes conditions, mais avec l'addition d'un jet d'oxygène

constant, presque pur (96 pour 100), à 1 1/2 atmosphères de pression. Ce courant était envoyé dans le mouffle par une canule de fer, dirigée vers la voûte, et sur les côtés des coupelles, quelquefois même au-dessus d'elles, à la volonté ou caprice de l'opérateur. La coupellation des deux derniers boutons était rapide et la température quelque peu supérieure à celle de la coupellation ordinaire ; l'oxygène promené à droite, à gauche, portait presque au blanc éblouissant (1500°) les points touchés, et cependant les trois boutons d'argent ont exactement pesé le même poids. Le tout dernier des trois n'était retiré, après l'éclair, qu'après vingt minutes d'insufflation d'oxygène prolongée : son poids était identique à celui des deux premiers (Voir ci-après la description de la coupellation, Section 2).

Il faut conclure de là :

Que l'argent ne s'oxyde pas, quand il est à l'état *métallique*, même sous un courant d'oxygène intense, tant que la température reste peu voisine de celle de sa fusion. Si la température avait été élevée à l'ébullition, les vapeurs d'argent se seraient combinées à l'oxygène gazeux, cela est probable. En résumé, il paraît hors de doute qu'on abrite des craintes chimériques, lorsqu'on croit à la volatilisation de l'argent, en présence de l'oxygène de l'air, ou même de l'oxygène pur, *au-dessous de* 1000°. Ainsi que je l'ai dit, les volatilisations de l'argent n'ont lieu que par entraînement, lorsque le *plomb ou le zinc argentifères* sont à la température non de fusion mais d'ébullition et par suite de volatilisation, c'est-à-dire à 1040°; et alors l'argent n'est enlevé que mécaniquement. L'argent, pâteux, à partir de 1000°, ne devient liquide qu'à cette même température de 1040°, qui est aussi celle de l'ébullition du zinc du plomb, et ce n'est qu'à 2500° qu'il faut placer son point d'ébullition et sa volatilisation propre.

25. Résumons. L'argent métallique n'est donc pas volatil *per se* aux températures de nos foyers ordinaires d'usines ; je n'ai noté d'exception que lorsqu'il est en masse, en affinage dans les creusets ; mais c'est qu'alors encore ce sont les vapeurs du plomb contenu qui se chargent d'argent ; on retrouve par suite quelque argent métallique en gouttelettes dans les briques de la cheminée, après refroidissement : la température des fourneaux d'affinage dépasse de beaucoup 1100°. La crainte de volatiliser de l'argent métallique dans les foyers doit être tout entière subordonnée à la production des vapeurs d'un métal auxiliaire plus volatil que lui et qui lui est allié (zinc, plomb, mercure, arsenic, antimoine). Je ne parle pas, bien entendu, des sulfures, chlorures, bromures, iodures, etc., d'argent, dans lesquels le métal est chimiquement combiné à des métalloïdes, frères ou sœurs, très volatils : je ne parle que de l'argent, *métal, allié à des métaux*, tels que, par exemple, le plomb et le zinc qui nous intéressent ici, ou bien de l'argent *métal*, disséminé dans leurs oxydes (litharge, blanc de zinc, etc.).

26. Il convient d'insister encore, quant au zinc argentifère. Lorsque le zinc argentifère s'oxyde par combustion dans un courant d'air, il est de règle de croire que l'argent se volatilise en partie. Cette croyance a été même exagérée par moi au delà de toute raison, puisque, à cause d'elle, j'ai renoncé à tort au travail des crasses riches sur un bain de plomb sous jacent, destiné à recevoir l'argent métallique abandonné à l'état de métal par le zinc brûlé, c'est-à-dire oxydé et

transformé en blanc de zinc. Le zinc argentifère peut brûler lentement, vivement même, sous un courant d'air, voire même sous un courant d'oxygène pur, à la pression de 1 à 3 atmosphères, sans que l'argent qui l'accompagne à l'état métallique se volatilise, s'il n'y a pas ébullition du zinc, lequel s'oxyde intégralement et n'en enlève point dans ses flocons. C'est un essai bien simple à vérifier.

Le même fait persiste dans la combustion de l'alliage ternaire d'argent, zinc et plomb, à la condition qu'on ne mette en vapeur ni le zinc ni le plomb, c'est-à-dire qu'on n'atteigne pas 1040°, point d'ébullition commun aux deux métaux, ainsi que je l'ai déjà dit plusieurs fois.

Ceci explique pourquoi la distillation de l'alliage ternaire à 1040°, comme dans le procédé Parks peut entraîner des pertes d'argent et pourquoi le zinc obtenu est alors légèrement argentifère.

Le même phénomène a lieu pour l'amalgame d'argent, plomb et zinc : quand le mercure bout (à 357°), il entraîne du plomb, du zinc et par suite de l'argent, en petites quantités du reste, comme on le verra ci-après.

L'argent est également entraîné par les vapeurs de plomb et de zinc, lorsque l'alliage ternaire est fondu au four à manche, dont la température est de plus de 1000°, comme dans le procédé Flach.

Mais l'argent n'est pas volatilisé, — comme l'indique M. Grüner en parlant de l'un de mes procédés (*N. add.*, p. 21), et comme je l'ai cru moi-même fort longtemps, — lorsqu'on grille le zinc de l'alliage ternaire argentifère sous un bain de plomb sousjacent, au rouge vif, dans un four à réverbère, et même lorsqu'on provoque la combustion du zinc métallique : le procédé par oxydation lente du zinc a en effet été repris à Clausthal, vingt ans après, en oxydant l'alliage par la vapeur ; on réussirait aussi bien par le grillage, si bien un peu moins vite.

27. Les pertes d'argent dans les procédés métallurgiques semblent donc dues, non à l'oxydabilité de l'argent, mais plutôt à l'entraînement du plomb, quand il se scorifie, et des vapeurs des métaux alliés à l'argent, quand ces métaux approchent de leur point d'ébullition.

L'argent se retrouve aussi dans les matières scorifiées ou fluidifiées, grâce à la présence souvent peu visible de ses minéralisateurs, tels que le soufre (comme dans les mattes), l'antimoine, l'arsenic, etc. Dans ce cas, la perte est sensible; mais il est plus que probable, lorsqu'on rencontre de l'argent dans les litharges et dans les scories, qu'il s'y trouve à l'état d'argent métallique mécaniquement entraîné avec le plomb, quoique quelquefois invisible : le plomb a pu être oxydé ; mais l'argent métallique non oxydé se trouve empâté dans l'oxyde plombeux, sans s'altérer, et c'est fréquemment à cet état qu'on le retrouve dans le plomb

§ 2. ARGENT CHIMIQUEMENT PUR.

28. On estime aujourd'hui le degré de pureté de l'argent en *millièmes* : l'argent pur est à mille millièmes. Anciennement on l'estimait en *deniers* : l'argent pur était à 12 deniers ou 288 grains : cette habitude persiste encore en Suisse, Italie, Espagne et dans l'Amérique espagnole.

De l'argent à 10 deniers 18 grains, par exemple, correspond donc au titre de $\frac{258}{288} = 895$ millièmes (forts).

Rappelons à ce propos que le titre normal de nos monnaies d'argent (l'*aloi* normal est d'un dixième) est de 900 millièmes et qu'il a été réduit à 835 millièmes dans les pièces de 50 centimes et 20 centimes en France (1864) : ce même titre de 835 millièmes a été adopté pour l'Italie, dans les pièces de 2 lires, 1 lire, $0^l,50$, $0^l,20$; et pour la Suisse, dans les pièces de 2 francs, 1 franc, $0^f,50$ et $0^f,20$.

L'argent vierge, tant celui qui provient de la coupellation que de l'amalgamation des minerais et des filons ou gisements naturels, est loin d'être pur.

Le gâteau d'argent qu'on sort des coupelles retient toujours du cuivre et du plomb, et ce n'est que par un raffinage poussé quelquefois très loin, surtout quand le cuivre est présent, qu'on arrive à fabriquer de l'argent à peu près pur. Malgré toutes les précautions et tous les soins, on ne dépasse guère au raffinage industriel 998 millièmes 1/2, et la moyenne ordinaire des lingots livrés au commerce est de 997 millièmes : on les trouve fréquemment à 995. Quand on arrive plus bas, l'acheteur décompte les frais d'un nouveau raffinage. Cependant quand les 5 millièmes (ou plus) sont du cuivre pur, comme la matière est généralement destinée au monnayage ou à l'argenterie et que la matière d'aloi ou alliage en usage est précisément le cuivre, les marchands de métaux précieux, dans ce cas, dispensent des frais de raffinage. On a donc intérêt à ne pousser l'affinage qu'à 995 millièmes, en y laissant du cuivre seulement.

On donne également le nom d'argent vierge à l'argent américain qui se présente sous forme de petits cônes de 8 à 10 centimètres de hauteur, appelé *plata piña ;* il contient presque toujours du mercure provenant de l'amalgamation du minerai : malgré l'opération du grenaillage, qui consiste à verser le jet d'argent fondu dans une bassine remplie d'eau, en agitant avec un râble ou des verges en fer, le mercure n'est pas enlevé totalement.

Enfin on donne encore le nom d'argent vierge ou *natif* aux cristaux, aux filaments courbés et entre-croisés, fins comme des cheveux (d'où le nom de *filiforme* et *capillaire*), et aux paillettes du métal argent qui tapissent les gangues de ses minerais : ce produit est souvent plus impur que l'argent commercial sortant de la coupelle; il contient parfois de l'or.

29. L'or se présente aussi quelquefois dans l'argent de coupelle des plombs ; il provient alors de certains plombs auro-argentifères (*Sardaigne, Aguilas, Laurium*). Comme l'or est inoxydable ainsi que l'argent, il reste sur la coupelle en résistant à la filtration par les os qui la constituent. Sa présence est décelée assez rapidement par l'absence du rochage du bouton, par la couleur jaune de ce dernier et par un essai à l'acide nitrique pur, qui dissout parfaitement l'argent en laissant l'or. On appelle cette opération le *départ,* et elle se pratique en grand chez les affineurs de métaux précieux.

L'argent contient quelquefois du platine : on le sépare par l'acide nitrique, qui n'attaque pas ce dernier métal; cependant quand l'argent ne contient que peu de platine, ce dernier est attaqué ; nous indiquerons plus loin le moyen d'en opérer la séparation dans ce cas.

30. L'argent qui roche est assez pur; la présence de l'or, qui coupelle en même temps que lui, s'il se trouve dans le plomb, ainsi qu'il vient d'être dit, et une proportion de 1 1/2 à 2 pour 100 de cuivre, empêchent ce phénomène.

Lorsqu'on fond des lingots d'argent fin et qu'on veut éviter le rochage, on a soin de couvrir la lingotière d'un couvercle hermétique, qui empêche l'accès de l'air et le refroidissement brusque. Quelques praticiens enduisent la lingotière d'huile, ainsi que l'intérieur du couvercle : au moment de la fonte, l'huile brûle et l'oxygène consommé ne peut alors s'échapper brusquement.

Dans la coupellation en petit, on empêche le rochage en rapprochant peu à peu la coupelle de l'orifice du moufle et en la couvrant soit avec une rondelle de fer rougie, soit avec une coupelle incandescente vide. Si on n'évite point quelquefois de cette façon les projections d'argent hors du bouton, on peut au moins recueillir à la loupe les fragments lancés à l'intérieur du vase et éviter peut-être ainsi de recommencer l'essai.

31. L'argent pur s'obtient en traitant l'argent du commerce en grenailles, par l'acide nitrique pur et ajoutant de l'eau à mesure dans la dissolution, pour éviter une trop grande concentration de la liqueur : cette opération se fait généralement dans une bassine de porcelaine. Si on opère avec des monnaies d'argent, qui par conséquent contiennent au moins 1 dixième de cuivre, on évapore à sec, de façon à transformer le nitrate de cuivre formé en oxyde. Le cuivre qui colore la liqueur en vert fournit, par la calcination à sec, du nitrate qui noircit le nitrate d'argent. Si l'argent en grenailles contient du mercure, comme cela arrive quelquefois avec les provenances d'Amérique, il est indispensable, lorsqu'on a évaporé à sec, de prendre une petite quantité du sel et de s'assurer que le mercure a été complètement chassé par la chaleur ; pour cela, on le dissout dans l'eau distillée à chaud, et on le traite par l'iodure de potassium : le précipité est rouge, s'il y a du mercure et disparaît dans un excès de réactif. Le précipité demeure jaune, si l'argent est pur; une couleur orange indique des traces de mercure. La calcination prolongée débarrasse assez facilement le nitrate d'argent mercuriel des dernières traces de mercure.

Si l'argent en grenailles contient du platine, du soufre, de l'or, etc., ces matières restent au fond de la bassine mise à siccité : le soufre brûle ; l'or et le platine restent avec l'oxyde de cuivre (le platine, on l'a vu, est en effet dissous par l'acide nitrique quand l'argent est en excès).

Par la reprise à l'eau distillée et la filtration, on obtient une liqueur de nitrate d'argent débarrassée de toutes ces impuretés, et, par la cristallisation de cette liqueur, en mettant au besoin de côté les eaux mères, on obtient des cristaux de nitrate d'argent suffisamment nets pour la fabrication de l'argent pur.

En redissolvant ces cristaux et précipitant par l'acide chlorhydrique pur (il faut éviter les chlorures alcalins, souvent insuffisamment purifiés, — recommandation de M. Hautefeuille [1]), le chlorure d'argent bien lavé, à l'aspect caillebоté, caséeux, se

1. M. Stass recommande de verser la solution d'argent au 30e dans l'acide chlorhydrique, afin de bien dégager les mollécules étrangères qui pourraient être emprisonnées dans le précipité trop pâteux.

colorant rapidement en violet à la lumière[1], peut être traité par l'une des méthodes suivantes :

1° On mélange le chlorure d'argent avec 20 pour 100 de son poids de chaux vive et un peu de charbon en poudre, et on fond le mélange dans un double creuset à une assez haute température. On obtient ainsi un culot d'argent, qui quelquefois cependant retient du charbon et de la chaux et même de petites portions de silicium du creuset; l'argent est alors un peu cassant; en le grenaillant dans l'eau, on élimine ces matières étrangères mécaniquement mélangées.

2° On préfère, comme méthode plus rapide et tout aussi convenable, traiter le chlorure d'argent en présence d'une faible quantité d'acide chlorhydrique pur et dilué, par une lame de zinc, sur laquelle l'argent se dépose à l'état métallique, puis reprendre le précipité par de l'eau distillée chaude, afin de bien le laver, et fondre le tout dans un creuset avec un peu de borax. Ce culot repris, si cela est nécessaire — c'est-à-dire si l'expérience dont nous parlerons ci-après de M. Stass indique des impuretés, — est soumise de nouveau à l'acide nitrique, à l'acide chlorhydrique, au zinc et à la fonte et donne finalement de l'argent très pur.

3° Nous extrayons textuellement de la *Chimie générale* de M. P. Schützenberger les remarques suivantes sur l'obtention de l'argent pur, tel qu'il convient de l'employer dans les laboratoires.

« On peut aussi réduire à froid, par le sucre de lait, une solution ammoniacale et concentrée d'azotate d'argent, après y avoir ajouté de la potasse pure en quantité suffisante pour atteindre la limite de précipitation de l'argent fulminant. Il se forme au bout de peu de temps un précipité violacé, qui se transforme en un miroir d'argent, si la dissolution ne contient que 10 pour 100 d'azotate d'argent. Si, au contraire, elle renferme beaucoup plus de métal, le précipité violacé persiste. Ce précipité est lavé à l'eau et séché; il conserve sa couleur violacée et constitue un état particulier de l'argent. Chauffé de 300 à 350°, le métal devient incandescent et prend alors la couleur propre de l'argent (Stass et Liebig)[2].

« L'argent pur peut être directement précipité à l'état libre de ses solutions chargées de cuivre.

« Le mélange d'azotates d'argent et de cuivre (obtenu comme il a été dit plus haut) et fondu, est repris par l'eau ammoniacale en excès ; on filtre et on étend de manière à former une solution de 2 pour 100 d'argent. A la liqueur bleue on ajoute du sulfite d'ammoniaque, et on laisse reposer pendant quarante-huit heures dans un vase fermé, à la température ordinaire ; enfin, on complète la réduction, en chauffant à 60°. L'argent se sépare en lamelles cristallines blanc grisâtre et brillantes. Le dépôt est lavé à l'eau ammoniacale, séché et fondu avec 5 pour 100 de borax et 0,5 pour 100 de nitre ; on coule dans une lingotière enduite de kaolin, on nettoie à la potasse et on lamine entre deux lames d'argent également pur, pour éviter d'introduire du fer dans le métal.

1. C'est sur la propriété que possède le chlorure d'argent de devenir violet sous l'influence de la lumière solaire, surtout sous l'influence des rayons bleus et violets à l'exclusion des rayons jaunes, non chimiques, qu'est fondée la photographie, comme chacun sait.

2. En électrolysant une solution ammoniacale de nitrate d'argent additionnée de potasse, on obtient au pôle négatif (lame de platine) un dépôt rouge-brun qui passe au blanc dès qu'on le plonge dans l'eau acidulée et qui peut être considéré comme une modification de l'argent.

32. « M. Stass propose le moyen suivant pour constater la pureté de l'argent ; il est très simple. On fond le métal dans une légère cavité creusée dans de la terre de pipe blanche et cuite, ou sur de la porcelaine, au moyen du chalumeau d'émailleur. S'il est pur, il se maintient fondu à l'air, à des températures suffisantes pour amener la volatilisation, sans se couvrir de taches ou de colorations quelconques et sans donner de vapeur colorée ; $\frac{5}{100.000}$ de fer, de cuivre ou de silicium suffisent pour produire une tache mobile très forte.

« L'argent contenant des traces à peine sensibles de cuivre, en se volatilisant dans une flamme oxydante, donne toujours une vapeur colorée. »

33. L'argent se ternit facilement en présence de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure. Les couverts d'argent se noircissent souvent au contact des œufs qui, précisément quand ils ne sont pas frais, dégagent un gaz. Ils sont également noircis pour la même raison, par les champignons vénéneux et par le gaz d'éclairage imparfaitement débarrassé de matières sulfureuses. Une lessive alcaline et surtout le caméléon minéral dissolvent le sulfure noir d'argent formé[1].

34. Pour terminer ces diverses remarques sur l'argent, toutes d'importance pour le désargenteur, il nous reste à signaler deux faits chimiques qui reçoivent une application, le premier dans l'opération du *départ*, pratiquée industriellement, le second dans un des procédés de désargentation par la méthode du zinc.

L'acide sulfurique concentré et chaud, pur de toute trace d'acide nitrique, dissout l'argent à l'état de sulfate sans attaquer l'or. On faisait jadis cette opération dans des capsules de platine; depuis on a reconnu que le fer n'était pas attaqué, si l'acide est suffisamment concentré, et l'opération du *départ*, inventée par M. Poisat, se fait actuellement dans des chaudières en fonte.

L'acide acétique n'attaque point l'argent ; il dissout, au contraire, parfaitement le plomb et le zinc oxydés; le cuivre oxydé également; on obtient donc l'argent séparé de ces trois métaux, préalablement oxydés, par une attaque à l'acide acétique, l'oxydation laissant l'argent à l'état métallique, ainsi qu'il a été dit ci-dessus.

§ 3. PLOMB.

35. Le plomb, représenté par Saturne chez les alchimistes, par Pb dans les formules chimiques et métallurgiques, par le nombre 103,46 comme équivalent chimique, est un métal solide à la température ordinaire, d'une couleur gris bleuâtre avec des irisations intenses, (récemment fondu) : coupé au couteau, il présente une surface claire et miroitante. Il est très ductile et mou, se laisse rayer facilement à l'ongle et trace des marques noires sur le papier; il faut le

1. Lorsqu'on fond un alcali caustique avec de l'oxyde de manganèse, on obtient une masse verte qui, dissoute dans l'eau, donne une liqueur verte : exposée à l'air libre, elle se change en couleur pourpre, raison pour laquelle on lui a donné le nom de caméléon minéral.

ployer fréquemment pour le casser, quand il est réellement pur; il n'est guère sonore, à moins de se trouver choqué à l'aide d'un autre métal, et le son qu'il rend alors est d'autant plus sourd qu'il est moins impur; quand il contient du zinc, du cuivre, de l'argent et de l'antimoine, il est sonore. Dans la deuxième section, nous verrons comment on reconnaît les corps étrangers qu'il retient presque toujours quand il sort des usines, soit à l'état de plomb brut, soit à l'état de plomb doux du commerce.

Sa chaleur spécifique est égale à 0,0314 (Regnault).

Entre 0° et 100°, il se dilate de 0,002958.

Sa conductibilité électrique à 17° est égale à 7,7, celle de l'argent à 0° étant 100; soit 5,6, celle du cuivre étant 100.

Sa conductibilité pour la chaleur est égale à 287, celle de l'argent étant 1000. (Schützenberger).

Le mètre cube pèse 11 370 kilog. Il fond à 330° et suivant d'autres expérimentateurs, à 335°. Il cristallise en cubes et octaèdres; nous aurons l'occasion d'insister sur cette cristallisation. Il bout à 1040°, et ses vapeurs sont blanches : on le distille à cette température, mais péniblement.

Comme malléabilité, il est au sixième rang, l'or étant au premier. Un fil de deux millimètres d'épaisseur se casse sous un poids de 2 kilogr.

36. L'acide chlorhydrique étendu l'attaque faiblement; l'acide sulfurique ne l'attaque point, à moins qu'il ne soit très concentré et chaud. L'acide nitrique est celui qui le dissout le mieux : c'est un caractère commun au plomb et à l'argent.

L'acide acétique l'attaque peu : cependant un bassin garni de plomb, rempli d'acide acétique, même sans être exposé à l'air, se couvre d'efflorescences de carbonate de plomb ou céruse, au-dessus du niveau du bain. Cette remarque se fait dans tous les magasins ou celliers où l'on garde le vinaigre ou l'acide acétique, ou l'acide pyroligneux (ces trois expressions sont synonymes, suivant que l'acide procède de l'oxydation de l'alcool, de l'extraction des acétates par distillation ou de la distillation du bois).

La propriété du plomb de se carbonater sous l'influence de l'acide carbonique de l'air sert de base à la fabrication de la céruse; mais il faut la présence du vinaigre et du fumier : c'est ce que l'on appelle le procédé *hollandais*, très ancien. Le procédé dit de *Clichy*, dû à M. Thénard et modifié par M. Dumas, repose également sur l'action de l'acide carbonique; et dans ce cas encore, c'est l'acétate, connu sous le nom de *sucre de plomb*, qui est en jeu par son acide et est décomposé en carbonate ou céruse. Nous aurons occasion de traiter avec quelques détails cette question dans la deuxième partie de ce travail, parce que la céruse est un résidu de la désargentation dans l'un des procédés décrits, reposant sur l'insolubilité de l'argent dans l'acide acétique, en présence du plomb et du zinc, tous deux oxydés préalablement.

37. L'attaque lente du plomb métallique par l'air humide, à la température ordinaire, due également à l'acide carbonique, donne lieu à la disparition complète de l'éclat brillant et miroitant du métal frais : le plomb se couvre rapidement d'une couche mince de carbonate hydraté, gris. Cette altération est superficielle et

préserve le plomb d'une oxydation ultérieure plus profonde : les feuilles de plomb qui servent de couverture aux toits, terrasses, etc., résistent pendant de longs siècles à l'usure : les faîtes de nos cathédrales en sont de probants témoins.

L'attaque du plomb par l'eau aérée est du même genre : mais elle se continue au lieu de s'arrêter, quand l'eau est présente d'une façon courante : l'oxyde de plomb étant légèrement soluble dans l'eau, l'action se prolonge. La litharge s'y dissout à raison de 0,002. Ce phénomène se produit plus énergiquement encore, quand l'eau des tuyaux de plomb est soumise à une pression, quand son séjour est prolongé dans les conduites et quand cette eau est légèrement acide (acide carbonique, acétique, nitrique, etc.) ou contient des nitrates et des chlorures. Le résidu d'oxyde ou d'hydrocarbonate de plomb, en suspension ou dissous dans l'eau, donne lieu alors à des intoxications plombeuses très graves et quelquefois mortelles [1]. Il faut toujours avoir soin de vider l'eau stagnante et emprisonnée des conduites restées longtemps en inactivité et produire par un écoulement prolongé leur lavage et nettoyage, avant de s'en servir.

38. M. P. Schützenberger dit à ce propos : « Si l'eau est riche en acide carbonique ou chargée de sulfate de chaux, l'oxydation se produit également ; mais l'oxyde de plomb est précipité à la surface du métal, qui se trouve alors préservé d'une altération ultérieure ; en même temps le liquide retient beaucoup moins de plomb. Ceci explique pourquoi l'usage d'eaux pures qui ont séjourné dans des tuyaux de plomb peut être délétère, tandis que des eaux séléniteuses se montrent inoffensives dans les mêmes conditions. Les acides, même faibles, favorisent beaucoup l'oxydation et de plus aident à la dissolution de l'oxyde. Il est donc toujours dangereux de laisser des matières liquides ou solides, destinées à être ingérées dans le tube digestif, en contact avec des parois en plomb ou en alliages plombifères. On ne saurait trop veiller, par exemple, au choix des produits avec lesquels on étame les boîtes employées pour les conserves alimentaires. »

39. On a cherché à remédier à ces graves inconvénients des tuyaux de plomb, dont la flexibilité et la durabilité sont si avantageuses pour nos constructions, en revêtant leur intérieur d'une couche d'étain : le prix des tuyaux s'en trouve assez fortement augmenté. Une couche intérieure de sulfure de plomb, complètement insoluble dans l'eau, paraît un bon moyen d'empêcher la dissolution du plomb dans l'eau potable. En emprisonnant du sulfure de sodium dans la tuyauterie, sous une légère pression, le métal est assez rapidement attaqué et la pellicule de sulfure produite suffit à protéger les couches sous-jacentes du plomb : on peut sulfurer même les tuyaux déjà placés, en injectant à leur intérieur, à l'aide d'une pompe foulante, une dissolution de sulfure de sodium, fabriquée en dissolvant du soufre en fleur dans de la soude caustique, à chaud.

40. Le soufre attaque d'ailleurs directement le plomb : c'est sous cette forme,

1. Les usiniers administrent aux ouvriers attaqués de coliques de plomb, des limonades contenant de l'acide sulfurique, de l'huile de ricin, du lait, ainsi que des bains de vapeur ou fumigations à l'iodure de potassium.

— sulfure de plomb (galène), — qu'on trouve ce métal le plus abondamment comme minerai, dans la nature.

Le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le silicium s'unissent aussi directement à lui.

41. Insistons maintenant sur les phénomènes que présente le plomb sous l'action du feu. A une température quelque peu supérieure à 335°, point de fusion du plomb, ce métal jette à la surface du bain des crasses noires, appelées dans les usines du nom d'*oxydes noirs :* c'est un mélange intime de plomb métallique, terni par l'air chauffé au rouge à la surface et de sous-oxyde de plomb. Le protoxyde de plomb, massicot ou litharge, contient 7,20 pour 100 d'oxygène pour 92,8 de plomb; les sous-oxydes contiennent de 0 à 7 pour 100 d'oxygène, suivant qu'ils approchent davantage de la couleur jaune du *massicot*, qui n'est autre chose que de la litharge non fondue : cette dernière est généralement rouge, également cristalline et en paillettes. En chauffant davantage le massicot, sous un courant d'air qui provoque une nouvelle absorption d'oxygène, il se transforme en un oxyde rouge plus oxygéné que la litharge et appelé *minium :* il contient 8 pour 100 d'oxygène. Il existe même un oxyde intermédiaire entre la litharge et le minimum, appelé *oxyde puce*, à cause de sa couleur : il ne se produit que par voie humide. D'après cela, on voit que le plomb jouit de la propriété d'absorber de l'oxygène, en présence de la chaleur, en quantités variables, et même de l'enmagasiner par occlusion (dans le litharge), quoiqu'il ne forme avec ce gaz que trois combinaisons fixes : dans nos foyers métallurgiques, nous produisons toutes les variétés non fixes et intermédiaires. Le nom d'*oxydes noirs* désigne les nombreuses variétés d'association qui se produisent entre le plomb et l'oxygène au-dessous de la formation du massicot, c'est-à-dire au-dessous de 7,20 pour 100 d'oxygène.

Quelquefois l'oxydation est très légère et alors ce sont des *écumes*, formées de plomb refroidi et ridé, englobant quelque peu d'oxydes noirs. Quand le plomb est impur, contient de l'antimoine, du fer, de l'arsenic, etc. les *crasses noires* ou *oxydes noirs* chargés de ces matières étrangères, sont les premières qui se présentent, parce que ces matières, surtout au rouge cerise, sont encore plus oxydables que le plomb qui les contient.

Tant qu'un plomb reste fondu dans un chaudron, il produit des sous-oxydes, à moins qu'il ne soit tenu à l'abri du contact de l'air par un couvercle hermétique ou par une couche de charbon en poudre : chaque fois qu'on refond du plomb à l'air libre, ce qui est fréquent dans une usine de désargentation, on recueille de ces oxydes, qui constituent un résidu assez important de fabrication.

42. En projetant de l'air à la surface du métal fondu, les oxydes se produisent abondamment, noirs d'abord, jaunes ensuite, au rouge vif : ce sont ces oxydes que l'on obtient dans la coupelle et même au four d'affinage, avec le simple courant d'air du tirage et surtout avec des tuyères à vent. A cette même température du rouge cerise, si on introduit dans le bain, par la base, un courant d'air comprimé à 2 ou 2 1/2 atmosphères, on produit, par le bouillonnement, des masses considérables de massicot jaune qui s'amassent en couche épaisse au-dessus du bain métal-

lique. En les écumant, on peut transformer rapidement de grandes quantités de plomb métallique en massicot ou litharge jaune.

43. Tant dans cette opération, qui reçoit le nom d'*insufflation* et où le courant d'air est profond, que dans celle de la coupellation où le courant d'air est superficiel, la combustion du plomb développe de la chaleur, indépendamment de la chaleur du foyer : l'oxydation est ainsi activée spontanément par la réaction chimique elle-même.

44. On peut transformer une chaudière entière, de 10 tonnes de plomb par exemple, en belles litharges jaunes, par le moyen de l'insufflation, en quelques heures. La fabrication des litharges pauvres marchandes pour le commerce et l'industrie, qui s'exécute aujourd'hui par la coupellation, c'est-à-dire à 1000° environ de température, avec des frais d'os, d'outils, des pertes, etc., et une production limitée à 1 tonne par jour, peut se remplacer aisément par l'oxydation rapide, sans fusion obligée de la litharge, dans une chaudière ordinaire en fonte, à 400° ou 500° seulement, à l'aide de l'air comprimé et sans pertes. Si l'on tient à la couleur rouge des paillettes et à la forme habituelle commerciale de la litharge, il suffit de refondre rapidement les poudres dans un petit four à reverbère avec flamme oxydante et de couler d'un seul coup toute la charge dans un grand bassin creusé dans le sol, au pied du four. On obtient de cette façon, en une seule opération, pouvant se faire sur les 10 tonnes indiquées, en 8 heures, et après refroidissement lent, un bloc de litharges en cristaux rouges, très beaux, tels que l'on n'en obtient jamais à la coupelle anglaise ou allemande.

45. Lorsqu'on atteint la température de 800 à 900°, on arrive au point de fusion du massicot, qui se transforme en un liquide rouge sang : la litharge, laquelle sous un courant d'air artificiel, dissout, comme nous l'avons dit, de l'oxygène par occlusion. Lorsqu'on laisse refroidir des masses un peu considérables de ces litharges rouges, il se produit par le refroidissement un rochage, qui brise la masse en pans : elle fournit alors les belles paillettes recherchées par le commerce, qui considère cette espèce de litharge comme plus pure que les autres

On peut encore, sans passer ni par la coupelle, ni par l'insufflation, fabriquer de ces litharges marchandes, en fondant du plomb pauvre dans un bassin de fonte, doublé en ciment romain, mélangé de 50 pour 100 d'os calcinés (dans le but de protéger la fonte qui s'attaque vivement), et de très peu de profondeur (20 à 25 centimètres) et en projetant, à l'aide de nombreuses tuyères latérales, de l'oxygène gazeux à la surface du bain, maintenu au rouge sombre par un foyer inférieur. Ces expériences ont été faites en même temps que celles dont il a été parlé plus haut à propos de l'oxydabilité de l'argent par l'oxygène. Le plomb sous-jacent s'enrichit bien entendu de l'argent contenu dans le plomb transformé en litharge, constituée elle-même en très belles paillettes : c'est une coupellation véritable à 400° environ, au lieu de 800°.

46. Le plomb ne décompose pas l'eau au rouge vif; mais il décompose sa vapeur. En introduisant par la base de la chaudière un tuyau qui dégage de la

vapeur sèche à 1 1/2, 2 ou 3 atmosphères, on produit des masses de massicot et des torrents d'hydrogène.

Cette manière d'oxyder le plomb par la vapeur d'eau, inventée par M. Cordurié, a été appliquée par lui au raffinage des plombs, c'est-à-dire au nettoyage de leurs impuretés : antimoine, zinc, etc.

En introduisant de la vapeur dans du plomb fondu, mais bien au-dessous du rouge, il n'y a pas décomposition de l'eau, mais cristallisation du plomb : c'est cette propriété qu'ont utilisée MM. Luce et Rozan fils, pour la cristallisation à la vapeur des plombs argentifères.

Enfin, en lançant à la surface du bain un jet de vapeur, lorsque le plomb est à 800°, on fabrique des litharges, absolument comme on le ferait avec de l'air : c'est la coupellation à la vapeur.

47. Dans le tableau suivant, se trouvent résumées les circonstances que nous venons de signaler, relatives à l'action de la température sur le plomb, en présence de l'air et de l'eau, soit superficiellement appliqués, soit introduits à l'intérieur du bain.

TEMPÉRATURES Degrés centigrades.	PHÉNOMÈNES	OBSERVATIONS
335°	Fusion du plomb.	
370°	Formation d'oxydes noirs.	
375°	Formation de cristaux de plomb en jetant de l'eau et remuant le bain.	Pour cela il faut que le plomb se soit rabaissé de 400° à cette température. Procédé Pattinson (cristallisation).
375°	Formation de cristaux par l'injection de vapeur d'eau à 1 $^1/_2$ ou 2 atmosphères.	Fabrication de cristaux de plomb. Procédé Luce et Rozan.
375°	Formation d'oxydes noirs et jaunes au four à reverbère.	Affinage ordinaire au reverbère.
380°	Formation d'oxydes jaunes et rouges dans une chaudière par l'introduction de l'air comprimé (insuflation).	Fabrication de massicot. Procédé Roswag.
380°	Formation d'oxydes jaunes au reverbère sous le vent lancé par des tuyères.	Affinage avec vent de Freiberg, au reverbère.
400°	Formation de litharge dans une bassine sous un courant d'oxygène lancé par des tuyères.	Fabrication de litharges jaunes et rouges.
400°	Formation d'écumes semi-métalliques et, immédiatement après, de massicot jaune, par l'introduction de vapeur sèche.	Fabrication de massicot. Procédé Cordurié.
800°	Fusion du massicot en litharge rouge.	Fabrication de litharge jaune et coupellation initiale.
800°	Fusion de la litharge avec le vent des tuyères ou avec l'air comprimé à 2 $^1/_2$ atmosphères, lancés à la surface du bain.	Fabrication de litharge rouge. Coupellation à l'air et à l'air comprimé.
850°	Fusion de la litharge sous un courant de vapeur sèche, lancé à la surface du bain.	Fabrication de litharge rouge. Coupellation à la vapeur.

§ 4. PLOMB PUR.

48. Le plomb du commerce le plus fin contient toujours des matières étrangères, malgré les soins de l'affinage.

Le degré de pureté des plombs ne s'estime point en millièmes, comme pour l'argent : 1 gramme d'argent vaut au moins 18 centimes; 1 gramme de plomb ne vaut que 5 millièmes de centimes, et aujourd'hui seulement 3 millièmes. La valeur de l'argent est donc 625 fois celle du plomb (1 kilog. de plomb = 0 fr. 32; 1 kilog. d'argent = 200 francs environ). On peut donc industriellement et financièrement négliger 600 grammes de plomb, avant de négliger 1 gramme d'argent. C'est pour cette raison que les industriels ne s'attachent pas à une pureté du métal plomb, à moins qu'on ne la rétribue.

Les marques commerciales de plomb réputées les plus pures sont celles de W. B. (*William Blackett*) pour l'Angleterre; *Rotschild frères* pour la France; *Figueroa* pour l'Espagne. Ce ne sont peut-être pas les meilleures marques aujourd'hui, mais elles ont pour elles l'ancienneté d'une constante bonne fabrication : nous renvoyons à l'article *Marché des plombs doux* pour les observations relatives aux qualités du métal commercial (3me section).

49. La pureté du plomb commercial s'obtient par l'affinage, la cristallisation et la coupellation, suivie, cette dernière, d'une réduction. L'affinage consiste à expulser les corps étrangers, soit au four à réverbère, soit à la chaudière, par un bouillonnement avec du bois vert (*poling*), soit avec de la vapeur surchauffée (procédé Cordurié), soit avec de l'air comprimé (procédé Roswag), soit avec de l'air lancé superficiellement à petite pression (ventilateurs et machines soufflantes), le plomb au rouge vif, soit enfin à l'aide de réactifs oxydants. Le fer, l'antimoine, l'arsenic, le soufre sont expulsés les premiers; le zinc vient ensuite, mais il entraîne déjà beaucoup plus de plomb oxydé que les métaux précédents; le cuivre vient après, très résistant; l'argent et l'or en dernier lieu : car toutes ces matières sont des *impuretés* du plomb [1].

Ces deux derniers métaux, que dans la désargentation il s'agit précisément d'isoler de tous les précédents, tout en réservant le plomb, doivent ce privilège d'extraction à leurs qualités spéciales d'inaltérabilité, d'homogénéité, de divisibilité, de malléabilité, etc., qui leur ont créé une place à part, une valeur commerciale double : valeur marchande et valeur monétaire. Nous avons dit tout à l'heure que cette valeur est telle qu'elle est 600 fois plus considérable pour l'argent, à poids égal, que celle du plomb qu'il contient. Elle est pour l'or 15 fois 1/2 plus grande que celle de l'argent. Bien des mines de plomb seraient évidemment inexploitables et abandonnées, si l'appoint d'argent, même minime, dans leurs minerais ne venait aider par son contingent, souvent indispensable, à constituer une valeur finale de plomb argentifère rémunératrice.

Nous traiterons à l'article spécial du *raffinage préalable* et à l'article spécial du

1. Cet ordre est modifié quand le zinc est abondant, ainsi qu'il sera dit plus loin.

second raffinage, dans la deuxième partie de ce travail, des manipulations importantes ayant pour but d'enlever les impuretés aux plombs commerciaux, bruts et doux.

50. Le plomb métallique natif, qu'on trouve très rarement dans les filons, existe cependant dans la mine de San Guillermo (État de Vera-Cruz au Mexique) (Stein *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. C, p. 127) : il n'est pas chimiquement pur. Pour obtenir le métal pur, il n'est même pas suffisant de le cristalliser ou de le distiller : le plomb est un des dissolvants les plus généraux de la nature et par suite des plus difficilement purifiables.

51. Le plomb chimiquement pur s'obtient en décomposant par la chaleur du nitrate de plomb cristallisé à deux reprises : l'oxyde qui reste est fondu dans un creuset avec du charbon de sucre. On peut aussi fondre dans un creuset du sulfate de plomb, précipité et bien lavé, avec du flux noir (crème de tartre et nitre qu'on a fait fuser sur une tôle au rouge sombre).

On peut également l'obtenir en précipitant de l'acétate de plomb ou du chlorure de plomb par un fil de zinc ou une lame de zinc métallique, en lavant à fond et calcinant le produit dans un creuset brasqué.

La réaction de l'acétate sur un fil de zinc suspendu dans le liquide donne lieu à une arborescence, à une grappe de cristaux, connue sous le nom d'*arbre de Saturne*. La figure 1 représente un vase en verre contenant de l'acétate de plomb ou sucre de plomb très pur, dissous dans l'eau distillée, à une densité de 1,427 (ce qui correspond à 51° de l'aéromètre de Baumé). A un morceau de bois qui surmonte le vase est attaché un fil vertical de zinc. En ajoutant quelques gouttes d'acide acétique, le fil se charge immédiatement de petits cristaux de plomb métallique, qui, au bout de quelques jours, forment des arborescences très remarquables.



Fig. 1.

En employant le chlorure de plomb, à l'état cristallin et dissous à chaud dans de l'acide chlorhydrique pur étendu de la moitié de son poids d'eau distillée bouillante, et une lame de zinc, on obtient le même phénomène : les cristaux sont moins nets et plus arrondis. Ils affectent la forme de feuilles de fougère, quelquefois.

On obtient les mêmes cristaux en précipitant par un courant électrique faible la dissolution d'acétate de plomb. Nous reviendrons sur ce précipité de plomb spongieux par le zinc, au paragraphe des *Essais*, section II.

52. Par voie sèche, le plomb cristallise en octaèdres et il peut être isolé sous cette forme par une fusion, suivie d'un refroidissement lent et d'une décantation, avant la solidification totale de la masse.

Dans l'industrie de la désargentation, on obtient les cristaux successifs qui fournissent le plomb pur de la même façon. On porte une chaudière de 10, 20, 30 tonnes de plomb à la fusion ; puis, lorsque la masse est bien liquide, on jette à bas le feu et on laisse refroidir. Comme la masse est considérable et qu'il faudrait un long temps pour obtenir des cristaux, on provoque un refroidissement plus rapide, soit en jetant de l'eau à la surface du bain, soit en projetant de la vapeur humide. Il se forme une croûte peu épaisse de plomb refroidi; on la casse avec des ringards taillés en ciseaux. En promenant dans la masse ces parties solidifiées et cristallines et remuant, on en produit de nouvelles quantités, de façon que le bain se trouve bientôt divisé en deux parties : l'une composée de grumeaux et l'autre de liquide. On a l'habitude, dans les usines, de donner le nom de *cristaux* à ces grumeaux, et de *culots* ou *plombs mères* à la partie liquide, — ce dernier mot par analogie avec ce qui se passe dans la cristallisation des dissolutions salines, où la liqueur dont on enlève les cristaux reçoit, comme on sait, le nom d'eaux mères. Les cristaux sont plus purs que les culots.

Citons à ce propos textuellement M. Leplay, notre regretté maître et professeur de métallurgie à l'École nationale des mines, qui le premier fit connaître, dans un mémoire resté célèbre dans les *Annales des mines* de 1836, les procédés de cristallisation du plomb inventés par Pattinson.

« Si après avoir porté à fusion complète un alliage de plomb et argent, on le « laisse refroidir lentement, en agitant sans cesse avec un râble la masse métal- « lique, on observe qu'à partir d'un certain moment il se dépose dans le liquide « une quantité incessamment croissante de cristaux imparfaits, que l'on peut enlever « avec une écumoire, absolument comme ceux que laisserait déposer dans les « mêmes circonstances un liquide saturé d'un sel plus soluble à chaud qu'à froid. « En soumettant à l'analyse le métal enlevé ainsi à l'état cristallin et celui qui « compose la masse, qu'on pourrait comparer à une liqueur mère, on trouve que « le premier est beaucoup plus pauvre en argent et le second beaucoup plus riche « que l'alliage primitif. »

De même que l'argent, l'or, le zinc, le fer, l'antimoine, l'arsenic, le soufre, autres impuretés du plomb, sont éliminés : le phénomène est identique à la cristallisation des dissolutions salines impures, où le sel qui cristallise se débarrasse des corps étrangers et les laisse dans les eaux mères.

Il y a donc deux sortes de cristallisations : 1° celle qui se fait par le refroidissement d'un liquide *pur*, saturé (métal ou solution) et qui abandonne dans sa masse des groupements de cristaux, que l'on sépare à un moment donné en enlevant, avant la solidification complète, la partie demeurée liquide; et 2°, celle qui se fait par le refroidissement d'un liquide *impur* (métal ou solution) et qui abandonne des cristaux moins impurs que la masse, laquelle s'empare nécessairement des impuretés éliminées. En répétant plusieurs fois cette seconde espèce de cristallisation, par sections ou fractionnement, on arrive en dernier lieu à un produit pur cristallisé et à des eaux mères excessivement chargées d'impuretés.

Ceci a lieu également pour le plomb, qui peut donner, par la première méthode,

des cristaux très purs, et par la seconde, des plombs de plus en plus purs et des plombs mères chargés de toutes les impuretés. C'est là précisément le principe fondamental de la désargentation inventée par Pattinson : on obtient d'une part du plomb commercial de très bonne qualité et d'autre part des culots qui renferment, outre l'argent et l'or, s'il est présent dans le plomb d'origine, l'antimoine, l'arsenic, le cuivre, etc.

Les cristaux formés dans la masse sont petits, de forme octaédrique, tronqués sur les angles, disposés assez peu symétriquement : ils ont plutôt l'aspect de grumeaux que de cristaux.

Même formés dans une masse de plomb commercial assez pur, les cristaux ne donnent pas encore la pureté chimique absolue.

Les cristaux de plomb, précipités par voie humide, ainsi qu'il vient d'être dit, dans l'acétate de plomb, sont plus purs, mais très oxydables : on fabrique avec eux facilement de la céruse, quand on prend des dissolutions faibles d'acétate, de façon à obtenir de très petites molécules cristallines, qui s'attaquent alors rapidement sous l'action de l'acide carbonique de l'air, lorsqu'on laisse les cristaux mouillés d'eau acidulée par l'acide acétique.

Ces cristaux de plomb précipité se présentent aujourd'hui dans divers procédés de traitement par voie humide des minerais et matières plombeuses; procédés récemment créés et qui tendent à se substituer aux procédés antiques et souvent dispendieux de la voie sèche. Ces cristaux sont employés également dans les appareils récemment inventés pour accumuler l'électricité; ils servent de base aux accumulateurs électriques de MM. Planté, d'Arsonval et Faure.

53. Relativement au plomb chimiquement pur, il nous reste à citer le passage suivant de M. Schutzenberger, qui complétera ce que nous avons à dire sur cette question.

« Il existe un plomb obtenu par voie humide qui est une modification allotropique du métal et qui se distingue du métal ordinaire par son état amorphe et son oxydabilité à froid ou à une température peu élevée.

« Pour l'obtenir, on emploie une petite auge rectangulaire de 4 à 5 centimètres pour le petit côté, en prenant comme électrode positive une large lame de plomb occupant l'une des faces longues de l'auge ; un fil de platine horizontal, auquel on peut suspendre des lames de platine étroites, placées en regard de la lame de plomb, à 3 ou 4 centimètres de distance, est mis en communication avec le pôle positif d'une pile Bunsen à 1 ou 2 éléments. On verse dans l'auge une solution de potasse caustique à 10 pour 100. Au début, il se dégage de l'hydrogène, et l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau dissout le plomb de la lame positive en donnant du plombite de potasse. Dès qu'il s'est accumulé dans le bain un peu de métal, celui-ci commence à se séparer sur les lames de platine, sous forme d'une couche grise, spongieuse, complètement amorphe. Comme l'eau continue à être décomposée, il se dissout plus de plomb qu'il ne s'en précipite ; le bain s'enrichit, et à un moment donné on voit apparaître des cristaux de plomb ordinaire. Le dépôt amorphe peut être lavé à l'eau bouillie, légèrement acidulée avec de l'acide acétique, puis à l'eau pure, égoutté sur du papier joseph et séché dans le vide. Préparé ainsi, il est très combustible et se transforme assez vite à l'air, à la température ordinaire, en lamelles de litharge jaunâtres et cristallines.

54. « Wœhler a constaté qu'en faisant passer un courant électrique dans une solution d'azotate de plomb, on voit quelquefois les cristaux de plomb qui se séparent au pôle négatif prendre une couleur rouge de cuivre. La coloration ne s'étend jamais à tout le dépôt, et sa production est des plus capricieuses. Les lamelles rouges, lavées à l'eau et à l'alcool, ont l'aspect du cuivre et conservent leur couleur et leur éclat à l'air. L'acide chlorhydrique, l'acide azotique étendu et les alcalis caustiques ne les altèrent pas; l'acide azotique chaud les dissout, les lamelles gardant leur couleur jusqu'à la fin. Exposées à l'air humide et humectées d'eau, elles donnent rapidement de l'hydrate d'oxyde de plomb, sans disparaître toutefois entièrement, même après des mois. Le perchlorure de fer fait instantanément disparaître la couleur rouge, qui est remplacée par la couleur grise du plomb. Dans l'hydrogène pur, elles se maintiennent inaltérées jusque vers 200°, puis fondent en donnant des globules de plomb ordinaire. Cette matière rouge peut être ou une modification allotropique du plomb, ou un hydrure. La modification rouge, si elle existe réellement, serait plus altérable que le plomb ordinaire (*Ann. der Chem. und Pharm.*, supplément, t. II, p. 135). »

55. Le plomb se présente fréquemment dans les alliages commerciaux. La liste des alliages industriels est considérable; nous ne citerons que les plus importants :

Plombs laques : (fort abondants dans les usines de désargentation), antimoine : jusqu'à 15 et même 18 pour 100.

Plombs de clichage : étain : 18,75 pour 100; bismuth : 50 pour 100.

Caractères d'imprimerie : antimoine : 20 pour 100.

Planches à graver la musique : étain : 5 pour 100 ; antimoine : 20 à 25 pour 100.

Soudure des plombiers : étain : 33 pour 100.

Soudure des ferblantiers : étain : 50 pour 100.

Alliage très dur pour locomotives : étain : 11,32 pour 100; zinc : 62,64 pour 100; cuivre : 6,10 pour 100.

Le reste, jusqu'à 100, est du plomb.

§ 5. ZINC.

56. Le zinc représenté par Zn, dans les formules chimiques et métallurgiques, et par le nombre 32,5 comme équivalent chimique, est solide à la température ordinaire, d'une couleur blanc bleuâtre caractéristique. Quand on le martelle à froid, il se plie, mais casse rapidement, si le coup est reçu en porte-à-faux : la cassure est cristalline, brillante, mais se ternit rapidement à l'air; quelquefois la texture est lamelleuse : c'est presque toujours l'indice d'une pureté relative plus grande, quoique par certains auteurs cet état spécial soit attribué à une température de fusion plus ou moins élevée. M. Bolley croit que, si le métal a été porté au rouge vif, il prend toujours la texture lamelleuse, et que ce n'est que lorsqu'on le fond à une très basse température que la cassure est grenue. Il n'est pas douteux pourtant que la présence du plomb et de l'arsenic, même en assez faibles proportions, et des traces d'étain suffisent pour que la texture ne soit plus lamelleuse.

Il fond à 412°, c'est-à-dire à 77 degrés de plus que le plomb : il bout à 1040°, comme le plomb et se distille à partir de cette température facilement.

57. Le mètre cube pèse 6862 kilog., c'est 4508 kilog. de moins que le plomb ; laminé, il pèse 7215 kilog. A cause de cette différence de densité entre le zinc et le plomb, quand on fond les deux métaux ensemble, le zinc vient se placer à la partie supérieure du bain, avec une force ascensionnelle énergique mesurée par ce chiffre. Cette propriété du zinc sert de base à la désargentation des plombs par la méthode dite du zinc, ainsi que la suivante : il ravit l'argent au plomb argentifère. C'est Karsten qui a découvert le fait (1842).

La dilatation linéaire du zinc est de 0,002905 ; sa dilatation en volume pour 100° : 0,0089 (M. Kopp).

Sa chaleur spécifique est de 0,0956 (Regnault) ; 0,0935 (Bunsen).

Sa conductibilité calorique : 19, celle de l'argent étant 100.

Sa conductibilité électrique est à 17°, 29,09, celle de l'argent étant 100 à 0° (Matthiessen), et 20,15, celle du cuivre étant 100 (P. Schutzenberger).

58. Le zinc encrasse la lime, ce qui démontre une mollesse particulière ; on le tire en fils ayant une plus grande résistance que ceux du plomb.

Il est très sonore ; il cristallise en prismes hexagonaux du troisième système. Il est très volatil, et c'est sur cette propriété qu'est fondé le traitement métallurgique de ce métal pour l'extraire de ses minerais : la température de distillation est de 1040° ; mais il faut l'élever industriellement, pour réussir, à environ 1260 et 1300°, dans les fours anglais, belges et silésiens. A cause de la nécessité où l'on se trouve de chauffer le mélange d'oxyde de zinc et de charbon pour obtenir la réduction du métal, la distillation industrielle exige 260 ou 300° de plus que la sublimation du métal.

59. Le zinc est très soluble dans les acides, notamment dans l'acide sulfurique faible, et il s'attaque d'autant plus facilement qu'il est plus impur ; on croit à une réaction électrique entre le zinc et le métal impur contenu : c'est en effet alors une petite pile, dans laquelle le dégagement d'hydrogène est fortement favorisé : le zinc est le métal électro-négatif par excellence.

M. Cailletet, dans ses remarquables expériences sur les pressions et la liquéfaction des gaz[1], a constaté que la pression retarde l'attaque du zinc par les acides : ainsi un morceau de zinc qui perd 100 pour 100 à la pression ordinaire, ne perd plus que 1 pour 100 de son poids dans l'acide chlorhydrique à 120 atmosphères de pression, 47 pour 100, à 60 atmosphères : il est probable que, l'hydrogène ne pouvant se dégager sous la pression, l'attaque et le dégagement par suite se trouvent paralysés.

1. On sait que M. Cailletet est arrivé, à l'aide d'une pression extrêmement forte transmise par une colonne de mercure, à approcher de la liquéfaction des gaz réputés permanents, savoir : l'hydrogène, l'oxygène, l'oxyde de carbone, l'azote, le gaz des marais (à une pression de 150 à 300 atmosphères) et qu'il a transformé en liquides le bioxyde d'azote, l'acétylène et l'hydrure d'éthyle à 104, 48 et 46 atmosphères respectivement.

M. Raoul Pictet a obtenu la liquéfaction de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène par le froid : ces deux expérimentateurs ont réussi presque en même temps par des voies diverses.

L'acide nitrique dissout le zinc avec production de bioxyde d'azote, et de protoxyde, si l'acide est étendu. L'acide sulfureux l'attaque en produisant du sulfite de zinc et de l'acide hydrosulfureux. L'acide acétique l'attaque lentement, plus vite que le plomb, à moins que ce dernier ne soit zingueux.

Les alcalis caustiques le dissolvent avec dégagement d'hydrogène, comme les acides en général, et forment des zincates, véritables sels métalliques. A chaud, le sel marin l'attaque également avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorures doubles.

Cette réaction du chlorure de sodium sur le zinc est utilisée dans la désargentation : c'est le procédé de MM. Pirath et Yung, dont il sera question plus tard. Le chlore et le zinc forment un chlorure volatil, qui, à la température du rouge cerise, se met en vapeur et débarrasse le plomb zingueux du zinc allié. C'est ainsi que, par ce procédé, se font : 1° le raffinage des plombs qui ont cédé leur argent au zinc, mais conservent encore une certaine teneur de ce dernier réactif, et 2° l'élimination du zinc d'avec le plomb riche en argent.

En général le chlore attaque le zinc à l'état de chlorure volatil, toutes les fois qu'on soumet le métal à ce gaz à la température du rouge cerise, dans un four à réverbère ou dans une chaudière. Cette réaction s'effectue même quand le chlore est à l'état de sel : ainsi le sel ammoniac, le chlorure de plomb, employés tous deux dans le procédé Herbst frères, agissent pour nettoyer le zinc par volatilisation de ce dernier : bien entendu le zinc est perdu dans les cheminées ou dans l'atmosphère.

Un autre sel, assez économique, le sulfate de plomb, est également employé pour éliminer le zinc du plomb à chaud. Le sulfate de plomb (autre variante du procédé Herbst frères), employé en présence du plomb zingueux, dégage son acide sulfurique qui s'empare du zinc, oxydé par le raffinage, forme un sulfate de zinc fusible et soluble, en laissant son plomb dans la masse du plomb traité. Nous reviendrons sur ces différentes réactions dans la deuxième partie de ce travail.

60. L'oxydabilité du zinc, c'est-à-dire la formation plus ou moins rapide du seul oxyde de zinc connu (ZnO), est un phénomène d'une très grande importance pour le désargenteur. L'oxyde de zinc se forme avec une extrême facilité : c'est le blanc de zinc de l'industrie (ce dernier est quelquefois mélangé de carbonate de zinc, surtout d'hydrocarbonate). C'est à cette facile formation de l'oxyde de zinc qu'est due presque toujours la décomposition de l'eau, dans toutes les solutions acides, chlorurées, caustiques, etc., où le zinc joue le rôle de décomposant ; c'est elle aussi qui empêche de le recueillir industriellement et d'une facon courante à l'état de zinc métallique dans l'électrolyse.

Tous les procédés métallurgiques par voie humide, qui auraient tant d'avantages sur la voie sèche (car celle-ci exige des quantités considérables de combustible ; 1 tonne de zinc exige au minimum 5 tonnes de charbon), ont échoué jusqu'à ce jour, parce que le zinc précipité de ces dissolutions salines s'oxyde presque instantanément. Il est déjà très oxydable à la température ordinaire ; il suffit d'observer un toit en zinc récemment raccommodé, pour reconnaître, par comparaison des feuilles anciennes avec les nouvelles, que les influences atmosphériques ont sur lui une assez grande et rapide action. Il prend une teinte noirâtre due à l'acide carbonique hu-

mide et à l'oxygène de l'air, qui entament par cette oxydation une faible épaisseur de métal; mais tous deux de concert lui forment une couche protectrice.

Au rouge, le zinc prend feu, devient incandescent avec flamme brillante, en donnant lieu à des flocons blancs d'oxyde de zinc ou *blanc de zinc*, que les anciens appelaient, à cause de la légèreté de la matière : *nihil album* (néant blanc), *nix alba* (neige blanche) et *lana philosophica* (laine philosophique). Quand le zinc brûle allié avec un autre métal volatil, ce dernier est entraîné dans les vapeurs; surtout l'antimoine, l'arsenic, le mercure, le plomb et l'argent : toutefois on s'est exagéré beaucoup, ainsi qu'il a été dit plus haut, l'entraînement de l'argent en vapeur, lors de la déflagration du zinc.

61. Comme pour le plomb, nous allons examiner les phénomènes qui accompagnent l'action du feu sur le zinc, suivant la température et sous l'action de l'air et del 'eau. Le tableau suivant résume ces diverses circonstances.

TEMPÉRATURE Degrés centigrades.	PHÉNOMÈNES	OBSERVATIONS
100°	Eau décomposée sensiblement.	
130°	Laminage et martelage du zinc.	
200°	Le zinc est très cassant et peut se briser dans un mortier.	A cette température, l'alliage ternaire : plomb, zinc, argent, de la désargentation par le zinc, est également friable et se reduit en poudre par le frottement sur une plaque de fonte ou sous la meule d'un moulin.
330° [1]	Fusion du zinc.	
420°	Galvanisation du fer.	Après décapage préalable.
450°	Oxyde de zinc formé par contact de l'air ou avec courant d'air superficiel sur le bain.	
450°	Eau décomposée rapidement. Formation d'oxyde de zinc.	
450°	Eau décomposée par introduction de la vapeur sèche à 2 $^1/_2$ ou 3 atmosphères et formation de zinc oxydé en grande masse.	Fabrication d'oxyde de zinc jaune. Procédé Cordurie.
450°	Zinc oxydé en grande masse par injection d'air comprimé à 2 $^1/_2$ atmosphères.	Fabrication d'oxyde de zinc. Procédé Roswag.
600°	Zinc oxydé par incandescence du métal dans un moufle.	Fabrication du blanc de zinc. (Vieille Montagne.)
600°	Blanc de zinc en flocons par insufflation d'air comprimé dans une chaudière.	Fabrication de blanc de zinc.
1040°	Sublimation du zinc.	
1200° à 1300°	Distillation en cornues du zinc des minerais mélangés au charbon.	Procédés métallurgiques des usines à zinc : anglaises, belges et silésiennes.

Nous renvoyons au chapitre II, 2e section, divers détails relatifs aux alliages des trois métaux : argent, plomb, zinc. Plusieurs réactions chimiques, déterminées par la présence de ces trois métaux, y trouveront leur place, lorsque nous examinerons les alliages qu'ils forment et qui intéressent le désargenteur.

1. Suivant d'autres 550°. Person donne 415° du thermomètre à air.

§ 6. ZINC PUR.

62 Le zinc du commerce est impur : il contient généralement du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du fer; quand il est de seconde fusion, comme il provient presque toujours de la refonte de déchets, il retient souvent de l'étain. Les provenances de New-Jersey, fournies par un oxyde de zinc manganésifère rouge, sont très pures de plomb.

Les principales marques sont : en France et en Belgique, la *Vieille Montagne;* en Angleterre, *Vivian and Sons, Richardson and C°;* de Swansea, et les marques silésiennes en général. Nous aurons, à l'article *Marché des Plombs doux*, etc. (3e section de ce chapitre), occasion d'insister sur les qualités du zinc commercial.

Pour les opérations de laboratoire, surtout pour les opérations de précipitation du plomb par le zinc, il est essentiel que ce métal ne contienne ni plomb, ni soufre, ni arsenic. Dans les recherches pour arsenic, en toxicologie, il est indispensable que l'hydrogène produit par l'appareil de Marsh, à l'aide du zinc, ne soit point arsénié.

Le procédé pour obtenir du zinc pur, de Jacquelain, consiste à distiller le zinc dans une nacelle et dans un tube en porcelaine, à travers un courant d'hydrogène, en portant l'appareil au rouge blanc.

Le procédé de Gurming donne du zinc exempt de soufre et d'arsenic, mais plombifère. Le zinc grenaillé est mélangé à du carbonate de soude et à du soufre en fleur, disposés en couches alternatives dans un creuset. On fond dans un fourneau à calcination et on retire du creuset un métal qui contient encore du soufre et qu'on refond avec de la litharge, afin de l'enlever.

Un autre procédé consiste à mettre en limaille le zinc à purifier et de le fondre dans un creuset sous une couche de nitre. La déflagration due à ce sel donne lieu à l'oxydation de l'arsenic et d'une assez grande partie du zinc : le reste du métal se constitue en culot au fond du creuset. On distille le culot dans une cornue de grès où s'achève l'enlèvement du carbone et du fer. Toutefois, le zinc ainsi purifié contient encore des traces de plomb. Si on s'en sert pour les essais par voie humide, il est essentiel de bien doser cette quantité de plomb contenue, par l'un quelconque des procédés décrits ci-après, afin de déduire ce poids de la quantité de plomb produite.

Pour avoir le zinc chimiquement pur, ce qu'il y a de plus simple à faire c'est de précipiter un sel de zinc par un carbonate alcalin (le carbonate d'ammoniaque redissout une partie du précipité), et de distiller le carbonate de zinc bien lavé avec du charbon de sucre dans une cornue en porcelaine ou en grès. Une vieille bouteille à mercure en fer forgé, dont l'orifice est garni d'un tube de dégagement, est un bon appareil de distillation, que l'on emploie fréquemment dans les usines, parce qu'il donne lieu à des opérations économiques, l'appareil pouvant servir à plusieurs reprises.

DEUXIÈME SECTION.

§ I. ESSAIS CHIMIQUES EN USAGE DANS LES USINES DE DÉSARGENTATION POUR ARGENT, PLOMB, ZINC.

§ II. PROCÉDÉS CHIMIQUES POUR ANALYSER LES ALLIAGES D'ARGENT, PLOMB ET ZINC. SIGNES AUXQUELS ON RECONNAIT LES MÉTAUX ÉTRANGERS CONTENUS DANS L'ARGENT, LE PLOMB ET LE ZINC, TELS QUE : CUIVRE, ANTIMOINE, OR, ETC.

§ III. CHALUMEAU.

§ IV. ANALYSE SPECTRALE.

§ V. DÉTAILS SUR QUELQUES RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LA DÉSARGENTATION.

§ I. ESSAIS CHIMIQUES EN USAGE DANS LES USINES DE DÉSARGENTATION POUR ARGENT, PLOMB ET ZINC.

I. *Essais d'Argent.*

63. Il va de soi que l'opération courante dans le laboratoire d'une usine de désargentation est la *coupellation des plombs argentifères*, dont nous avons déjà fréquemment parlé. Nous allons en tracer le plus rapidement possible la théorie et les manipulations, au four d'essai : elles présentent d'ailleurs la plus grande analogie avec celles des appareils industriels.

Dans les laboratoires des usines, on se sert de deux espèces de fourneaux à coupelle.

Le fourneau ordinaire et mobile des chimistes (Voir fig. 2) est construit en terre réfractaire, cerclé de bandes de tôle. Il est généralement composé de 11 pièces, savoir : 1, le cendrier ; 2, la grille en fonte ou en fer ; 3, le cylindre servant de foyer et muni de deux oreilles pour le saisir ; 4, le cylindre servant de laboratoire, dans lequel s'engage le moufle ; 5, le dôme, se terminant en cylindre ou tuyau, et servant au chargement du combustible ; 6, le moufle ; 7, un prisme de terre réfractaire en forme de biseau, servant de support au moufle en sa partie postérieure ; 8, la porte du cendrier ; 9, celle du moufle ; 10, celle du combustible

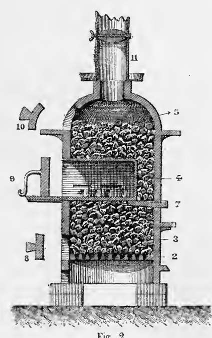


Fig. 2.

et 11, un tuyau en tôle de fer, garni d'une clef de réglage pour le tirage ainsi que d'une petite balustrade à la base, sur laquelle on place les coupelles pour les sécher.

La figure 2 représente ce type de fourneau, dont les dimensions varient suivant la grandeur du moufle et le nombre de coupelles que l'on veut mettre au four en même temps.

Dans une usine de désargentation, ce four est presque constamment allumé, parce qu'à chaque instant le directeur du travail, outre les essais courants pour les achats de plombs argentifères, a besoin de se rendre compte, pour une bonne marche des ateliers, des teneurs en argent des chaudières en travail et des produits des fours.

64. Le moufle[1] est une petite voûte en terre réfractaire, formée par un demi-cylindre, appuyé sur une partie plane, ainsi que le représente la figure 3, et fermée par un bout. Le moufle présente sur ses côtés deux ou plusieurs ouvertures, sous forme de rainures ou de trous, percés à environ 2 centimètres du plan horizontal sur lequel on place les coupelles, et il est disposé de façon à affleurer, d'une part l'orifice du fourneau semi-cylindrique ménagé dans ce but, et à reposer d'autre part par son extrémité fermée sur le taquet en biseau, 7. Un lut argileux[2] le maintient par ses deux extrémités dans une position horizontale : la partie plane doit être bien de niveau, pour éviter les écoulements de plomb hors des coupelles.

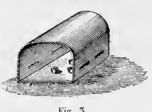


Fig. 3.

65. Le combustible employé dans ce fourneau est du charbon de bois ; mais il est préférable de ne s'en servir que pour la mise en feu et de continuer le chauffage avec du coke, d'une dimension telle que les morceaux puissent facilement couler, de la partie supérieure où se fait le chargement, le long des parois du moufle, jusqu'à la grille. Il est fréquent d'avoir des dérangements de fourneau, lorsque le charbon ne descend pas régulièrement et forme des vides, qui laissent le plan horizontal du moufle à une moindre température que la voûte.

66. Le fourneau dont il s'agit est indispensable quand on veut faire des essais d'argent exacts.

Il est toutefois souvent remplacé, dans les usines de désargentation, par un fourneau sans moufle, lorsqu'on n'a besoin que de faire des essais suffisamment approchés de la vérité pour guider le travail. Comme ce dernier marche à la houille et peut servir en même temps pour des essais de plomb au creuset et au scorificatoire, il est assez usité. Les coupelles s'installent sur le plan horizontal du

1. On dit maintenant *un* moufle dans les ateliers ; *une* moufle serait plus correct.

2. On gâche du plâtre avec de l'eau (contenant quelquefois 5 pour 100 de gomme arabique), un volume égal d'argile de sculpteur, et moitié du volume de sable fin de rivière. On repasse les fentes, lorsque le séchage est sur le point de se terminer. On y mêle souvent du crottin de cheval ou de la bouse de vache (Espagne).

carneau 1 (voir figures 4 et 5 qui représentent respectivement une élévation et une coupe de l'appareil).

Ce carneau conduit les fumées de la houille dans la cheminée de tirage; le plomb que l'on coupelle est donc au contact de ces fumées. Dans le fourneau à moufle précédemment décrit, le plomb ne reçoit que la radiation calorifique du fourneau et est soumis directement au courant d'air qui, pénétrant par l'orifice du moufle, sort par les rainures pour se rendre à la cheminée.

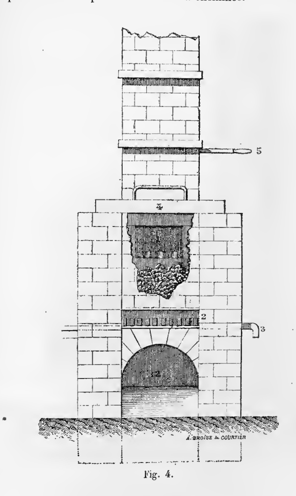


Fig. 4.

Comme ce que l'on cherche à produire est l'*oxydation* du plomb, c'est-à-dire sa transformation en litharge par l'oxygène de l'air, il est nécessaire que le tirage du four à vent sans moufle soit assez énergique pour que le volume des gaz réductifs provenant de la houille brûlée, par rapport à celui de l'air en excès qui passe par la grille du foyer, ne retarde point cette transformation.

Quand le four à vent est dans de bonnes conditions, on coupelle assez vite; mais il faut avoir la précaution de ne pas charger de combustible frais pendant la

marche. On risquerait fort de faire arrêter les coupelles, de faire figer leurs bains métalliques et par conséquent d'avoir tous les essais au feu manqués.

Ce fourneau à vent, à double emploi, se compose : 2, d'un cendrier ; 3, d'une grille mobile, en barreaux de fer forgé ou de fonte. Entre la grille 3, et le carneau 1, où s'installent les coupelles et par où passent les fumées, il y a un espace vide rempli par la houille qui vient affleurer au carneau. Le four se termine à la

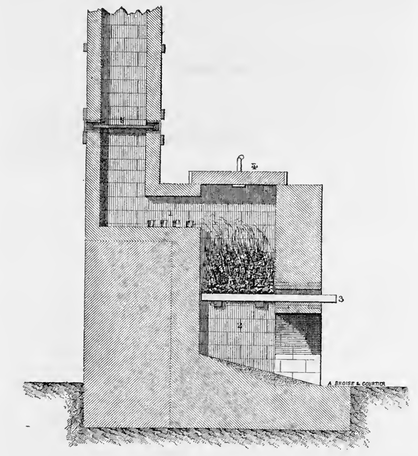


Fig. 5.

partie supérieure par une plaque carrée en terre réfractaire ou en fonte 4, qui le bouche complètement, lorqu'on a fini le chargement en charbon et placé les coupelles. Un registre 5) permet de régler le tirage.

Quelques métallurgistes prétendent qu'avec le four à vent on a des pertes en argent plus grandes qu'avec le four à moufle ; il est certain qu'avec ce dernier les résultats sont plus sûrs, parce que la conduite du feu est plus facile. Toutefois, un essayeur habile, qui sait mettre bien à point son four à vent, manier convenable-

ment le registre de la cheminée de tirage, en un mot, qui connaît parfaitement son appareil, fournit les mêmes titres d'argent que dans le four à moufle.

Dans le cas où l'on aurait à faire un essai de scorification, les scorificatoires prendraient la place des coupelles dans le carneau 1 ; comme dans le fourneau à

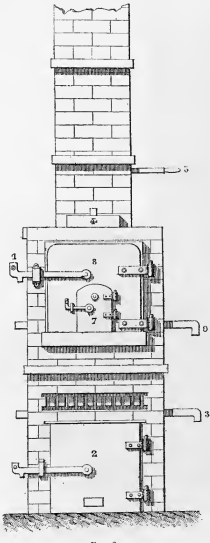


Fig. 6.

moufle, on peut mener de front la coupellation et la scorification ; mais ce ne peut être qu'à la condition d'obtenir des résultats approchants, les températures des deux opérations étant assez distinctes et variables.

Dans ce même four, on peut faire la fonte au creuset qui s'installe sur un fromage

en terre réfractaire placé sur les barreaux de la grille : il arrive que l'on coupelle quelquefois en même temps qu'on fond au creuset.

67. Nous avons construit assez fréquemment des fours à essai d'usine, à double

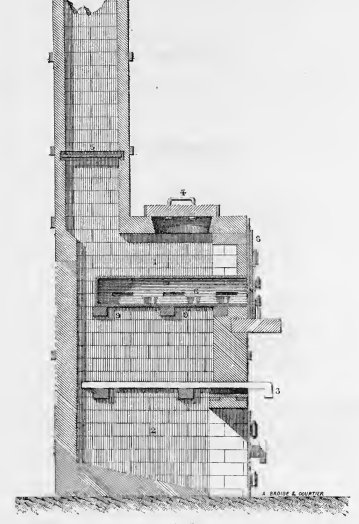


Fig. 7.

emploi, mais avec moufle mobile, dont les figures 6 et 7 représentent l'élévation et la coupe. Les mêmes numéros que celles des figures 4 et 5 correspondent aux mêmes détails. 6, est le moufle mobile, dont l'orifice correspond à la petite porte, 7, en tôle, et agencée elle-même sur une porte principale 8, également en tôle très forte

qui constitue la poitrine du fourneau et est doublée de brique ou de terre réfractaire.

Le moufle est supporté par trois barreaux en fer forgé 9, que l'on retire lorsqu'on n'a plus besoin du moufle et qui laissent libre l'intérieur ou foyer de l'appareil, pour y disposer le creuset, quand on veut faire un essai de plomb par ce moyen.

68. Les coupelles dans lesquelles s'opère la séparation du plomb de l'argent sont des petits godets en os calcinés, ayant la forme représentée figure 8. Ce sont de petites coupes (d'où leur vient leur nom) ou vases, présentant la forme cylindro-conique, terminés à la partie inférieure par une base horizontale plane et à la partie supérieure par une surface creuse concave : c'est dans cette partie évidée qu'on place le morceau de plomb qu'il s'agit de coupeller, c'est-à-dire de séparer d'avec l'argent contenu.



Fig. 8.

On les fabrique dans les usines, en broyant sous la meule des os d'animaux, calcinés dans un four analogue aux fours à chaux, et séparés par un triage soigné des parties mal cuites, colorées en noir : ce sont des fragments d'os dont la matière organique a été incomplètement détruite et transformée en charbon animal. Après avoir passé les os calcinés et blancs au tamis fin et les avoir suffisamment humectés avec une dissolution (à 2 pour 100) de potasse, pour que la matière soit légèrement plastique, on les introduit dans un moule en cuivre, bronze ou fer, représenté figure 9.

69. Ce moule se compose de trois parties : 1, représente le corps en forme de cylindre, évidé à l'intérieur; 2, représente le pilon, dont la forme terminale convexe et bordée d'un filet saillant fera prendre à la coupelle la forme similaire inverse, c'est-à-dire concave, lorsqu'un coup de marteau, frappé sur la partie supérieure du pilon, maintenu vertical, comprimera les molécules d'os dans le moule; 3, est un petit disque mobile, à bord en biais, disposé de façon à ce qu'il s'arrête à la base du moule dans lequel il pénètre par la partie inférieure; dans cette position, il sert de siège mobile à la coupelle et la supporte tout entière; ce disque entre assez exactement et à frottement dans la cavité qui lui est réservée dans la base du cylindre.

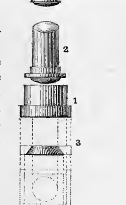


Fig. 9.

Lorsque le coup qui doit mouler la coupelle d'un seul bloc a été frappé, on soulève le pilon et, en donnant de petites secousses avec sa tige supérieure au disque dont il vient d'être parlé et sur lequel la coupelle repose, cette dernière, perdant son adhérence au moule, peut être détachée aisément, pour prendre place sur une planchette en bois. On range les coupelles fabriquées successivement sur cette planchette, qui est ensuite soumise au séchage, à l'air et au soleil, si cela est possible.

70. Ces coupelles, d'abord bien séchées à l'air, doivent être achevées à un feu doux, avant de servir à la coupellation. Du degré de finesse des os dépendent et la porosité de la coupelle, que l'eau potassique interposée diminue un peu, et sa plus ou moins grande résistance à l'imbibition de plomb oxydé ou litharge, qu'elle doit s'incorporer. Une dissolution potassique trop concentrée diminuerait encore davantage la porosité; une dissolution trop peu concentrée produirait une trop grande friabilité de la coupelle, qui résisterait difficilement à la pression des pinces, au poids et au travail du plomb fondu. Les coupelles imparfaitement séchées se fendent aisément; leur entrée brusque dans le moufle, à 800 ou 900 degrés, développe instantanément un courant de vapeur d'eau qui, en se frayant violemment un chemin à travers la masse d'os, la brise, surtout sous l'action du plomb en train de se fondre : alors des gouttelettes de l'essai sont projetées et, par conséquent celui-ci est manqué, dès le commencement. Il y a, on le voit, une certaine pratique, assez délicate à acquérir, pour confectionner de bonnes coupelles. Il est d'habitude de les faire sécher sur le petit balcon en tôle disposé à la base du tuyau du fourneau en terre réfractaire ou sur la plaque de fermeture des fours à double effet, quelque temps avant de s'en servir.

Les coupelles fabriquées pour la Monnaie de Paris ont une réputation européenne et sont expédiées partout. On fait d'ordinaire, à chaque nouvelle fabrication d'os, une épreuve dite de comparaison, en coupellant à la fois un même poids de plomb argentifère sur une coupelle fabriquée dans l'usine et sur un type de la Monnaie de Paris : on se rend alors facilement compte des imperfections de la fabrication locale.

Pour les essais courants des ateliers, on se contente parfois d'un mélange plus économique d'os calcinés avec des marnes ou des cendres de fougère; cette pratique n'a aucun inconvénient, quand il ne s'agit que d'essais de matières ne devant pas être vendues ou achetées, ou de déterminations de titres en argent approchés.

71. L'outillage pour ces diverses espèces de four consiste en des pinces de diverse

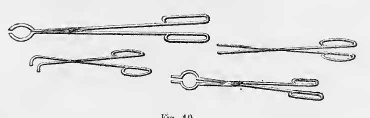


Fig. 10.

nature, représentées figure 10, dont le dessin indique l'usage : les unes servent à pincer les coupelles circulairement, les autres latéralement.

La figure 11 représente les diverses espèces de tisonniers qui servent à piquer la grille et à descendre la charge de charbon dans l'intérieur des fours.

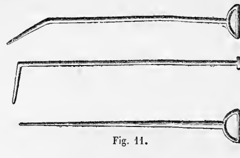


Fig. 11.

La figure 12 représente la pelle pour chargement du charbon, dont la section



Fig. 12.

doit être un peu moindre que l'orifice de la porte de chargement, dans le four à moufle.

Enfin la figure 13 représente des outils destinés à manœuvrer les coupelles à

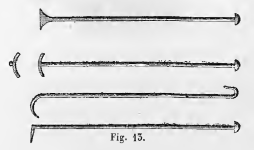


Fig. 13.

l'intérieur du moufle : ce sont des crochets à angle droit, arrondis, en forme de rable, de rateau semi-circulaire, de ciseau, etc.;

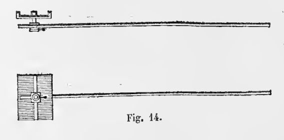


Fig. 14.

La figure 14 représente la pelle à centre mobile, sur laquelle on reçoit les coupelles chaudes au sortir du moufle;

Les figures 15 et 16 représentent les deux espèces de pinces en usage pour les coupelles de petite dimension ; elles ont des guides qui ne permettent point d'écartement exagéré aux tiges dans le plan horizontal, malgré la longueur considérable des pinces, qui alors peuvent être très légères et manœuvrées facilement à une assez grande distance du moufle sans se brûler les doigts.

Fig. 15.

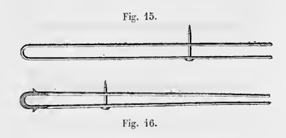


Fig. 16.

La figure 17 représente une pelle à main, divisée en plusieurs compartiments (de 20 à 40 cloisons), numérotés et destinés à caser les coupelles chaudes, pour les porter au pesage, sans se tromper sur leur numéro d'ordre.

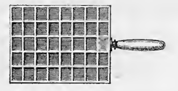


Fig. 17.

72. Décrivons maintenant la manipulation de la coupellation du laboratoire :

On choisit généralement une coupelle qui puisse recevoir facilement dans sa cavité le poids et le volume de plomb à coupeller. On calcule qu'une coupelle s'incorpore aisément son propre poids de plomb : lorsqu'on hésite sur la capacité d'absorption d'une coupelle, il suffit par suite de la peser. Comme il arrive quelquefois qu'on ne prend pas cette peine et qu'on a pu mal calculer, on a soin de semer sur le plan du moufle des os de coupelle en poudre, qui ont pour objet d'absorber le petit excédent de litharge qui ne trouverait pas à se loger dans les pores du vase : en même temps cette faible couche d'os empêchera le plomb, qui pourrait se renverser par accident, de ronger rapidement le plan du moufle. Pour corriger l'insuffisance de capacité d'une coupelle en marche, on se sert également de l'expédient suivant : avec des pinces, on soulève la coupelle (en travail et on la place sur une coupelle chaude) renversée, qui sert alors de siège et fournit une continuité de matière absorbante.

Pendant qu'on prépare le plomb à coupeller à la balance — (en général 5 grammes pour des plombs très riches en argent, 10 grammes pour des plombs moyens, et 25 jusqu'à 50 grammes pour des plombs pauvres), — on a disposé les coupelles dans le moufle pour les mettre à la température du four. A l'aide d'une pince longue, lorsque la coupelle est au cerise franc, on introduit dans la cavité le morceau de

plomb pesé, en ayant soin de charger rapidement, pour qu'il ne se fonde pas en route : il doit se loger tout entier dans la cavité de la coupelle.

Lorsque le plomb à essayer est en plusieurs morceaux, on l'enveloppe dans une petite feuille de papier de soie, en lui donnant un volume plus petit que la cavité du vase ; lorsque les morceaux sont trop nombreux, on fait des chargements successifs, à mesure que le plomb fond : c'est surtout dans ce cas qu'il faut opérer rapidement, pour ne pas allumer le papier dans son passage à travers le moufle : les cendres du papier n'ont d'ailleurs aucune influence sur le résultat final en argent de l'essai.

73. Le plomb fond rapidement, en restant couvert d'une petite croûte fine noire : il prend la forme d'un hémisphère aplati. Cette croûte est caractéristique pour l'essayeur : elle lui indique la présence de matières étrangères diverses, ainsi que nous le constaterons plus loin. Au bout d'un temps assez court, la croûte se fendille et laisse apercevoir le plomb rouge brillant sous-jacent ; les morceaux disparaissent peu à peu en prenant un mouvement gyratoire sur le plomb fondu, animé lui-même d'un tournoiement lent, que mettent en évidence les cercles décrits par les fragments de la croûte brisée : ces fragments disparaissent sur les bords convexes du plomb, dans les pores de la coupelle en y laissant quelquefois de petits bourrelets scoriacés. Lorsqu'ils ont complètement disparu, le plomb est brillant et on dit que le bain est *découvert :* l'opération proprement dite d'oxydation du plomb a commencé.

A la température du moufle (800 à 950 degrés), la surface du plomb fondu absorbe l'oxygène de l'air, appelé par le tirage de la cheminée, à travers les rainures ou trous de ses parois, et il se forme à la surface du bain une pellicule de plomb oxydé ou litharge fluide, qui est attirée et se rend dans les pores de la coupelle. Les os calcinés jouissent en effet de la propriété curieuse de s'imbiber facilement de litharge fondue et de ne point se laisser pénétrer par le plomb fondu. Les deux liquides, litharge et plomb fondus, subissent donc une véritable filtration, à la température de 800 à 950 degrés. Nous ne connaissons point d'autre réaction chimique analogue, s'exerçant à une aussi haute température : elle est unique dans les annales de la chimie et fort vieille ; car les anciens Égyptiens, qui en sont les inventeurs, la pratiquaient, dès les temps les plus reculés, dans le temple de Memphis : la coupellation était une des branches principales et secrètes de l'art sacré confié aux prêtres.

Le travail gyratoire du plomb, à mesure qu'il s'oxyde, est très curieux. Des fumées blanches se dégagent du bain, en tournoyant au-dessus de la coupelle et s'échappent dans le tirage ; quand elles sont trop abondantes, on dit que l'*œuvre a trop chaud ;* quand elles deviennent plus intenses et surtout rouges, il convient de produire un refroidissement rapide, ce que l'on obtient en ramenant avec précaution la coupelle vers l'orifice du moufle, où la température est beaucoup plus basse, à l'aide d'un crochet qui épouse la forme cylindrique de la coupelle. Si cela ne suffit point pour arrêter les fumées, on place, sur le faîte de la coupelle, un ou deux charbons de bois froids et noirs, dont le voisinage refroidit le bain, et qu'on enlève, aussitôt qu'on a pu le ramener à la température normale. Les fumées rouge-foncé indiquent des enlèvements d'argent, en même temps que de plomb, à l'état de

vapeur. Si le bain se soulève en petites bulles, et crache en l'air, en envoyant de petites molécules de plomb liquide dans toutes les directions, c'est que la coupelle était encore humide ou que le bain est arrivé à une température extrême, qui provoque la volatilisation rapide du plomb dans ses couches les plus voisines du fond de la coupelle : le remède antérieurement indiqué n'a plus alors l'efficacité voulue et l'essai est à recommencer, à cause des pertes du métal projeté et volatilisé.

Il est très difficile d'éviter tout à fait les fumées blanches, qui serpentent au-dessus de la coupelle, surtout lorsque le bain se découvre. Elles sont cause d'une perte réelle sur le poids d'argent obtenu; mais comme elle est commune à tous les essais faits par ce procédé, on passe outre. Il est aisé d'estimer, d'ailleurs, en expérimentant, dans des conditions de bonne exécution et de bonne marche du four, la perte normale éprouvée, en coupellant un poids connu, pesé d'avance, d'argent fin et pur (25 centigrammes par exemple, avec 10 grammes de plomb). Comme une partie de la perte en argent à la coupelle est due également à l'entraînement de ce métal, dans les pores du vase, par la litharge fondue et absorbée par lui, la perte totale ainsi calculée se rapporte à ces deux causes.

74. Le caractère normal d'une bonne marche de la coupellation est la formation de la moindre quantité possible de fumées blanches et celle de nombreuses petites taches d'oxyde de plomb circulaires, voyageant tranquillement sur le disque miroitant du plomb, pour se rendre vers les bords du bain, en présentant toutes les couleurs changeantes de l'arc-en-ciel. Ces nombreuses irisations sont dues à la réfraction de la lumière sur la mince épaisseur de litharge fondue; peu à peu le métal diminue, à mesure que la litharge, s'imbibant dans le corps de la coupe d'os, y gagne successivement des niveaux de plus en plus bas, faciles à remarquer d'ailleurs par l'aspect rouge et gluant du vase, dans lequel elle forme une zone nettement tranchée avec la partie sèche et blanche des os non encore attaqués.

75. La fin de l'opération n'est pas moins caractéristique. Les irisations se précipitent; l'argent devient visible sous le plomb qui brille de plus en plus. Il arrive un moment où le bouton sphérique tournoie rapidement et même quelquefois se déplace et se promène sur le fond. Tout à coup, il se couvre des couleurs intenses de l'arc-en-ciel, devient comme obscurci par les couleurs de l'iris, puis jette une lumière brillante, qui dure quelques secondes : c'est l'*éclair*, et l'œuvre est terminé.

Le bouton d'argent est rond et se tient sur un de ses pôles : lorsqu'il est gros, il se présente sous une forme plus aplatie, et, s'il vient à se refroidir plus ou moins brusquement, l'oxygène emprisonné, comme il a été dit, se dégageant subitement, fait végéter le bouton, qui *roche*. Nous avons indiqué le moyen d'éviter le rochage, ou du moins la perte en argent par rochage (21) et (30).

76. Lorsque le feu a été oublié, ou, que pour toute autre raison (du plomb très impur, par exemple), la température de la coupellation est insuffisante à provoquer la formation ci-dessus décrite des irisations et tournoiements caractéristiques d'une bonne marche, le plomb se couvre de rides, qui peu à peu envahissent tout le bouton, lequel finit par se figer : on dit alors que l'essai est *noyé*. Dès les

premiers symptômes, il faut introduire dans le moufle des charbons incandescents, fermer la porte du moufle, piquer le feu : de la sorte, on peut sauver souvent l'essai.

77. On fait généralement un essai double et simultané d'un même plomb argentifère. Lorsque plusieurs coupelles sont mises au feu, on prend soin de les marquer par un coup de lime, ou de les placer à une place spéciale du moufle, pour les reconnaître à la sortie. Cette place est généralement à droite, pour les numéros de rang pair et à gauche, pour ceux de rang impair ; mais lorsqu'on est conduit à des déplacements, par les manœuvres de refroidissement ou du réchauffage, on prend soin, pour éviter des erreurs, d'inscrire sur une ardoise, placée sur les côtés du four, les numéros des coupelles, dans un ordre similaire à celui qu'elles occupent dans le moufle. Les coupelles terminées sont amenées peu à peu sur le bord extérieur de l'orifice, traitées de manière à éviter le rochage, ainsi qu'il a été dit, puis reçues à l'aide de pinces dans la cloison qui correspond à leur numéro d'ordre dans la pelle représentée figure 17. Lorsque la coupelle est suffisamment froide, on détache le bouton d'argent, on recueille les petits globules du rochage, s'il y en a quelqu'un de tapi dans un recoin de scorie ou bourrelet vers les bords : on nettoie parfaitement la partie inférieure du bouton, presque toujours caverneuse et bulleuse à l'endroit où s'est fait le dernier contact avec les os. Ce nettoyage se fait en saisissant le bouton par des pinces fines (fig. 18),



Fig. 18.

et en frottant la partie peu nette, souvent chargée de litharge ou de fonds de coupelle imprégnés, à l'aide d'une gratte-bosse, ou pinceau formé de fils de cuivre ou de laiton (fig. 19).



Fig. 19.

78. Le bouton parfaitement nettoyé est porté sur la balance d'essai : on en fait le poids avec précision et, d'après le rendement en argent du poids de plomb coupellé, on calcule la teneur en argent de la tonne de plomb, ou le titre en millièmes de l'alliage argentifère.

Quand les boutons sont bien réguliers, on peut se contenter de mesurer les diamètres, au moyen de la règle angulaire de *Plattner :* cette méthode n'est bonne que pour de très petits boutons, tels qu'on les obtient, par exemple, au chalumeau et lorsque, faute d'une balance assez fine (en voyage par exemple), on ne peut les peser exactement.

Les essayeurs, qui ont une grande habitude de la coupelle, déterminent assez

facilement à l'œil les poids des boutons : cette appréciation ne peut servir évidemment que pour le travail des ateliers et pour d'assez grandes limites de titres. Les plombs très pauvres fournissent des boutons comme des pointes d'aiguilles; on pèse alors généralement ensemble les boutons d'argent de deux ou plusieurs essais réunis provenant de grosses prises d'essai, et on divise le poids total trouvé par le nombre d'essais auquel il correspond, pour avoir le titre moyen.

79. Pour de plus amples détails, nous renvoyons à l'admirable *Traité de la voie sèche*, par *P. Berthier*, et à la *Docimasie* de *Rivot* (tome IV). Plus loin, nous mentionnerons les indications relatives à la contenance en métaux alliés au plomb et à l'argent, que révèlent les coupelles en marche ou terminées (au moment du découvert ou après l'éclair)

80. Le procédé par voie humide de Gay-Lussac a rendu les essais de matières d'argent plus faciles et plus exacts, mais seulement dans le cas où l'argent en présence est en quantité très dominante. Ainsi des galènes tenant 500 grammes à la tonne seront facilement essayées par voie sèche, et ne fourniront aucun résultat par la voie humide[1].

Le procédé *Gay-Lussac* repose sur ce fait : une dissolution d'argent dans l'acide nitrique est précipitée complètement par le sel marin; le précipité de chlorure d'argent est caillebotté et se rassemble facilement au fond du vase, moyennant une secousse vive; la liqueur reste claire et l'on peut faire alors de nouvelles additions de réactifs qui, en fournissant un nouveau trouble, indiquent que la quantité d'argent n'a pas été totalement éliminée. Si, après des additions successives de sel marin, par doses petites et bien connues, on arrive à ne plus avoir de trouble, c'est qu'on a dépassé le point où il n'y a plus d'argent dans la liqueur, et on peut déterminer, en revenant en arrière, c'est-à-dire en introduisant des doses d'argent à l'état de nitrate et en quantité connue, renfermer ce point précis entre deux limites très voisines, de manière à reconnaître exactement le titre d'argent qui existait dans la liqueur primitive, par la mesure des volumes de sel marin dépensés

81. Lorsqu'on fait plusieurs essais à la fois, ce qui est le cas dans les laboratoires d'usines, les jours de fabrication de lingots, on enlève à chaque lingot d'argent, au moyen d'un vilebrequin spécial, un petit cylindre d'argent sur toute sa profondeur. Si l'on a des doutes sur l'homogénéité dudit lingot, on prend des essais de ce genre sur plusieurs points. Le vilebrequin donne l'argent à l'état de copeaux.

82. On en pèse 1 gramme, que l'on place dans un flacon numéroté, avec une quantité d'acide nitrique pur de 7 à 10 grammes; on laisse se dégager le bioxyde d'azote rouge (vapeurs rutilantes) et on place au bain-marie pour terminer l'attaque. Les dix ou quatorze essais ainsi préparés dans leurs flacons respectifs sont disposés, à cet effet, dans un appareil représenté figure 20, et qui se compose d'un plateau circulaire en tôle, muni de 10 à 14 cylindres creux, numérotés comme

1. Voir le travail de MM. Durocher et Malagutti. *Annales des Mines*, tome XVII.

les flacons et rangés en circonférence autour d'un axe vertical. Cet appareil,

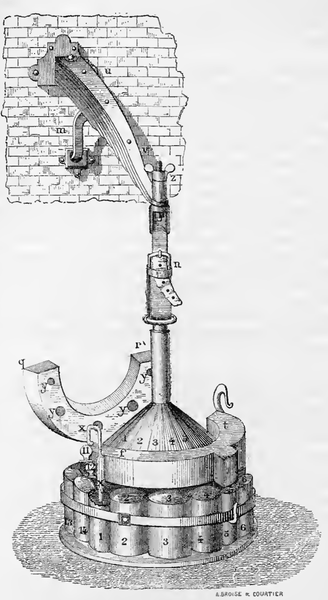


Fig. 20.

garni de ses flacons, est placé dans un bain-marie ou d'eau chaude, où l'attaque est achevée à chaud.

On ferme alors les flacons avec leurs bouchons respectifs, également numérotés,

et on les examine de temps en temps pour reconnaître si la dissolution de l'argent est réellement complète.

Les flacons sont retirés tous ensemble du bain-marie, lorsque ce résultat a été atteint, et on leur fournit à tous une quantité donnée de liqueur salée appelée *liqueur normale*.

83. Voici comment on fabrique cette liqueur. On dissout dans l'eau distillée: 5^{gr},414 de chlorure de sodium pur, de sorte que le liquide total fasse exactement un litre à la température de 15 degrés. Cette liqueur précipite exactement, à ladite température, 10 grammes d'argent chimiquement pur : 1 décilitre précipitera donc 1 gramme d'argent pur[1].

Si l'argent des lingots était pur, 1 décilitre de la *liqueur normale* amènerait un précipité de chlorure d'argent complet et, après l'avoir fait se déposer au fond du flacon à l'aide d'une forte secousse, il faudrait : 1° qu'en ajoutant 1 millimètre cube de liqueur normale salée, qui correspond à la précipitation d'un milligramme d'argent, il n'y ait plus de trouble; 2° qu'en neutralisant avec un milligramme d'argent ajouté en dissolution, il soit précipité par le millimètre cube préalablement introduit, c'est-à-dire qu'après secousse, ayant rassemblé complètement le précipité, une nouvelle addition d'un milligramme d'argent ne produise point de trouble. Ceci ayant lieu, le décilitre de liqueur normale employée, et n'ayant besoin d'aucune addition ni d'aucun retranchement, démontrerait que l'argent essayé est bien à 1000 millièmes.

Ce n'est pas ce qui arrive d'ordinaire évidemment; car, ainsi que nous l'avons dit, l'argent fabriqué dans les usines de désargentation est au-dessous de 997 millièmes en moyenne.

84. On conduit donc l'essai de la façon suivante. Après avoir distribué à tous les flacons 1 décilitre de liqueur normale, on est sûr d'avoir donné plus de sel qu'il n'en faut pour précipiter les 1000 millièmes d'argent : il s'agit alors de déterminer quelle est la quantité de liqueur salée en excès. A cet effet, on dispose dans un flacon 1 décilitre de liqueur normale qu'on amène à 1 litre : chaque centimètre cube de cette liqueur, appelée pour cette raison n° 2 ou *liqueur décime salée*, précipitera 1 milligramme d'argent, puisque 1 litre peut précipiter 1 gramme d'argent. On dispose de même un second flacon, dans lequel on dissout 1 gramme d'argent à 1000 millièmes (31) dans 7 à 10 grammes d'acide nitrique pur et, après l'attaque complète, on étend la dissolution d'eau distillée, de manière à parfaire exactement un litre. Cette liqueur n° 3, qui reçoit le nom de *liqueur décime d'argent*, contient

1. On peut avec du sel ordinaire préparer cette *liqueur normale*. On dissout 250 à 300 grammes de sel marin dans 2 litres d'eau ordinaire. On filtre, on évapore à sec quelques centimètres cubes de la liqueur filtrée et on pèse le sel qu'elle fournit. On ajoute alors à la liqueur une quantité d'eau inférieure à ce que le calcul indique, en supposant le sel pur (5^{gr},414 correspondant à 1 litre).

Cette liqueur est alors titrée au moyen de la liqueur normale d'argent, dont il va être question ci-après : on déterminera de cette façon combien de centimètres cubes manquent pour faire 1 litre capable de précipiter 10 grammes d'argent et on corrige la liqueur de manière à l'amener au titre exact.

Avec les variations de température journalières, surtout dans les climats chauds, on est conduit à se servir couramment de liqueurs normales de sel présentant une légère correction, qu'on fait chaque jour, ainsi qu'il vient d'être dit, à l'aide de la liqueur titrée d'argent.

donc 1 milligramme d'argent par centimètre cube: 1 centimètre cube, pris à chacune des deux liqueurs décimes, devra donc donner lieu à une exacte neutralisation réciproque, c'est-à-dire que 1 centimètre cube de la liqueur décime d'argent sera compensé strictement par un centimètre cube de décime salée et que le chlorure d'argent précipité correspondra à 1 milligramme d'argent ou à 1 millième dans le titre[1].

85. Revenons maintenant aux flacons qui tous ont reçu 1 décilitre de liqueur normale, c'est-à-dire une quantité de sel en excès. Le précipité étant bien rassemblé au fond des verres, au moyen d'une secousse violente de quelques minutes, — secousse que l'on obtient facile et énergique, en bouclant l'appareil avec une courroie en cuir *n*, à un ressort *uz* fixé dans le mur (fig. 20), — on ajoute à chaque flacon 1 centimètre cube de *liqueur décime d'argent*. Le trouble se produisant dans tous, on marque à la craie, avec une raie, tous les cylindres qui ont fourni un précipité, c'est-à-dire 1 milligramme d'argent. On soumet à une nouvelle secousse l'appareil, on verse de nouveau à tous les flacons 1 centimètre cube de *liqueur décime d'argent*. Un nouveau trouble indique la nécessité d'un nouveau milligramme d'argent à déduire du titre de 1000 millièmes. On procède ainsi de suite, jusqu'au moment où il ne se forme plus qu'un léger nuage : ceci indique que l'on est tout près du titre définitif.

86. Supposons le cas d'un flacon ayant exigé, par exemple, 6 centimètres cubes de *liqueur décime d'argent*; que le faible nuage de chlorure d'argent se soit produit au septième centimètre cube; qu'un huitième centimètre cube n'ait plus produit aucun effet: il est clair que le titre de 1000 millièmes devra être rabaissé à 7 millièmes et peut-être à 7 1/2 millièmes. Pour vérifier ce dernier point, aux 8 centimètres cubes de liqueur décime d'argent on ajoute 1 centimètre cube de liqueur salée. D'après l'intensité de ce second nuage, comparée à celle du premier, on verra, avec un peu d'habitude, si c'est l'argent de la liqueur décime ou si c'est le sel qui est en excès, et on donnera au titre une réduction ou une augmentation de 1/2 millième, suivant le cas. Quelques essayeurs déterminent à l'œil même des quarts et des dixièmes de millième, à l'aide de pipettes spéciales graduées, contenant des liqueurs décimes au dix-millième.

87. Après avoir déterminé de la sorte, pour chaque flacon numéroté, le nombre exact de centimètres cubes de liqueur décime d'argent employée, et enregistré, par une raie à la craie sur chaque cylindre du flacon, ce nombre de centimètres, on détermine le titre de chaque essai, en soustrayant de 1000 millièmes autant de millièmes que de centimètres cubes ont été notés, après tâtonnement fait pour les fractions de millième. Dans le cas cité ci-dessus de 7 divisions et demie employées de la liqueur décime d'argent, le titre serait $1000 - 7{,}5 = 992$ millièmes et demi.

88. Pour ne pas arrêter le fil de la description, nous avons laissé de côté des détails sur lesquels nous revenons :

1. Lorsque les liqueurs décimes se dérangent par des variations de température, il faut les corriger ; ce sont généralement les liqueurs décimes salées qui s'altèrent le plus ; il faut toutefois aussi vérifier de temps en temps les liqueurs décimes d'argent.

Pour donner des secousses rapides aux liquides contenus dans les flacons, de façon à rassembler le précipité de chlorure d'argent au fond et de clarifier ainsi la liqueur, on boucle le plateau porteur des flacons par sa tige à une courroie, soutenue elle-même au moyen d'une vis *z*, à l'extrémité d'un grand ressort en acier fixé dans le mur et limité dans son excursion par le taquet *m* (voir fig. 20). Les diverses parties de l'appareil sont représentées : le ressort par *uz*, la vis par *z* et la boucle de la courroie par *n*.

Pour éviter les soubresauts du liquide et l'expulsion des bouchons des flacons, l'appareil porte un petit coussin formé de deux parties, qui s'ajustent au moyen des ressorts *x* : la moitié du coussin *ft* est figurée en place ; l'autre moitié *qr* est relevée et présente une série d'orifices *y*, dans lesquels se logent les têtes des bouchons.

89. Dans l'explication donnée ci-dessus de l'essai par voie humide de l'argent par le sel marin, nous avons supposé qu'on donne à tous les flacons, contenant 1 gramme d'argent à essayer, 1 décilitre de liqueur normale de sel, et que l'on revient en arrière, à l'aide de la liqueur décime d'argent, pour déterminer la quantité en excès de sel et par suite le titre.

Il est moins coûteux de ne dépenser de liqueur décime d'argent que strictement le nécessaire pour s'assurer qu'on est à la limite et de dépenser au contraire, pour les tâtonnements, de la liqueur décime salée. Pour cela, il suffit d'ajouter en liqueur normale un volume inférieur à la quantité nécessaire pour précipiter l'argent, de compléter la précipitation par des additions successives de liqueur décime salée, et de contrôler le résultat par la liqueur décime d'argent. Ainsi, supposons que l'argent, par un essai préliminaire par voie sèche, par toucheau ou par voie humide, ait été titré à peu près, à 770 millièmes, par exemple. On donne aux flacons d'essai une dose de 750 centimètres cubes de liqueur normale, parce qu'il a été reconnu que le titre dépassait 750 millièmes ; on fait ensuite des additions successives de liqueur salée décime, en numérotant chaque addition jusqu'au moment où, le trouble cessant, on sera arrivé à la limite du titre : on pourra déterminer la fraction de millièmes en revenant en arrière par la liqueur décime d'argent.

90. La distribution de liqueur salée se fait à l'aide d'une pipette, dite de Gay-Lussac, représentée figure 21.

ik est une bouteille portant une échelle de volumes, contenant la liqueur salée : ce réservoir est assis sur un rond de paille *no*, et supporté par une planchette en bois *m*, qui le maintient à la hauteur voulue, pour que le liquide descende par son propre poids dans la pipette *ogd*, lorsqu'on ouvre les trois robinets *hfe* : la pipette est soutenue par le cadre en bois *c*, qui la maintient à une hauteur suffisante, pour qu'on puisse glisser en dessous de la pointe *p* de la pipette, soit le flacon qui doit recevoir la liqueur salée, soit le petit chariot *ab*, coiffé d'une éponge *v*, et qui peut reculer en arrière ou marcher en avant sur ses glissières, fixées à la table d'essai *io*. La branche *hg* de la pipette en verre est munie d'un thermomètre à l'intérieur : de cette façon on peut faire les corrections de température pour la liqueur salée. Voici comment se fait la manœuvre : On place le doigt à la base *p* de la pipette ; on ouvre les trois robinets *hfe* et l'on remplit de liqueur l'éprouvette *d*,

jusqu'au point d'affleurement *z*, qui correspond à un volume donné. En fermant le

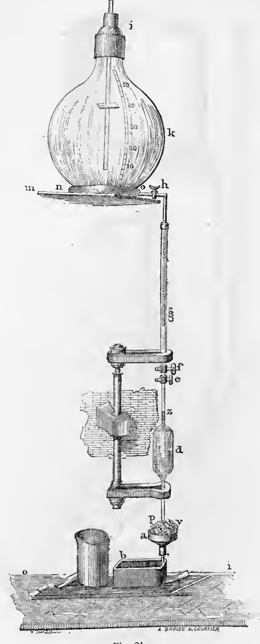


Fig. 21.

robinet *f*, et maniant le robinet *e* convenablement, on arrive à affleurer très exacte-

ment : le robinet *e* étant fermé, on fait circuler le petit chariot sous la pointe de

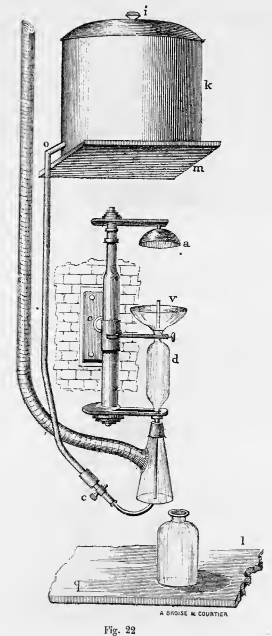


Fig. 22

.açon à la sécher parfaitement ; on le remplace par le flacon d'essai, qui doit recevoir

la dose de sel, qu'on laisse tomber, en ouvrant le robinet *e* complètement. Lorsqu'on reçoit dans la pipette vide une nouvelle quantité de sel, l'air emprisonné entre le doigt et la bouteille *ik* tend à remonter dans cette bouteille, et, pour l'échappement, on a disposé sur le bouchon un tube *i*, qui permet le dégagement. Nous n'insistons pas sur d'autres détails, qu'une pratique de quelques heures fait connaître à l'expérimentateur.

91. La pipette *Gay-Lussac* est assez généralement remplacée aujourd'hui par la pipette *Stass*, essayeur de la Monnaie de Belgique, à Bruxelles, fig. 22.

La pipette Stass, ouverte aux deux extrémités, reçoit le liquide par la partie inférieure au moyen d'un tube de caoutchouc adapté à l'extrémité du tube vertical, qui amène la liqueur du magasin *ik*, soutenue par la planchette *mo* à la hauteur voulue au-dessus de la table de travail *ql*. Le tube en caoutchouc *oc* porte un robinet *c*, que l'on ferme, lorsque la pipette *d* est remplie : un godet en cristal *v*, placé à la partie supérieure, sert de déversoir et reçoit l'excédent de liquide : on est sûr de cette façon qu'on a toujours la pipette exactement jaugée; on retire alors le caoutchouc pour remplir les flacons d'essai : à l'aide de cette disposition, il n'est plus besoin de recourir à un affleurement minutieux, qui exige toujours quelques précautions. Pour éviter les éclaboussures d'eau salée qu'on pourrait avoir, lorsque le robinet *c* qui donne communication avec le réservoir supérieur est brusquement ouvert, on a suspendu en l'air, dans l'axe de la pipette, une demi-cloche en verre *a*, liée au support *c*, et qui rejette dans la coupe *v* le liquide qui a jailli en excès [1].

92. Au laboratoire de la Pennsylvania Land C°, les lingots d'argent sont essayés par l'appareil Gay-Lussac, modifié comme suit, par M. F. C. Blacke, qui le décrit dans la collection de l'*American Institute* des Ingénieurs des mines.

Le bain de vapeur (fig. 23) est en tôle de cuivre de 0m,021 d'épaisseur, soudé avec forte soudure ou bien brasé : il sert non seulement aux essais d'argent, mais aussi à l'inquartation, dont il sera question dans la section II, ainsi qu'à toutes autres recherches chimiques et analytiques.

Les flacons d'attaque, au lieu d'être placés verticalement, sont inclinés sur les ouvertures *a*; par le col, ils s'appuient sur les échancrures *e* de la tôle 3) : on évite ainsi les lancements de bouchon et pertes de liquide, faciles avec les flacons maintenus verticalement. Les petits vides *b* sont employés pour les flacons ou matras de l'inquartation : les matras à col long, pour cette dernière opération, sont remplacés par des flacons tenant 57 centimètres cubes (2 onces), qui sont plus commodes pour rassembler l'or. Les trous plus grands, *c*, servent au chauffage des verres à fond plat. Tous les orifices communiquant avec la boîte pleine de vapeur ont leur couvercle mobile et fermant hermétiquement, en fer ou fonte. La vapeur entre par l'orifice latéral *f*, dans la partie inférieure du bain, divisée par une cloison *d* qui sert de paroi de renfort; l'eau condensée sort par le tuyau *a*.

93. L'appareil à secousses est représenté fig. 24.

1. Nous renvoyons aux excellents articles, que M. H. Debray, membre de l'Institut, essayeur en chef du bureau de la Garantie, a écrit sur ces points dans le Dictionnaire de Chimie de M. Wurtz et auquel nous empruntons les trois derniers dessins.

La tige *c*, vissée sur le vase *B*, qui renferme les flacons (au nombre de neuf), passe par la boîte *d*. Une feuille de caoutchouc est installée sous le vase B et sur le

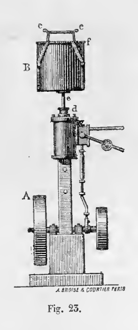


Fig. 23.

couvercle *f* ; ce dernier assujettit les têtes des flacons, par la pression d'un ressort *ee*, qui est également en caoutchouc. A l'aide de la machine Eurich, disposée en contre-

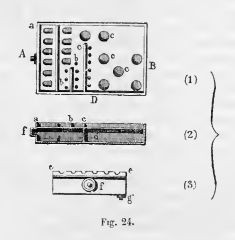


Fig. 24.

bas de la tige et qui communique à cette tige et aux flacons d'essai des saccades multipliées, ceux-ci s'éclaircissent du chlorure d'argent précipité en moins de deux minutes d'agitation.

Dans ces conditions, avec la pipette Stass, les essais se font rapidement et fort commodément.

94. Il nous reste quelques réflexions à faire sur les essais d'argent.

Lorsque les alliages ou lingots sont à bas titre et que le vilebrequin, en perçant un point donné du lingot, indique par la nature des copeaux un manque d'homogénéité dans la masse, il est indispensable de faire une refonte au creuset, sous une couche de charbon, et de grenailler la masse dans l'eau, après avoir fait au préalable un bon brassage dans le creuset, avec une baguette en terre réfractaire : on appelle l'essai fait de cette manière : *essai à la goutte.*

Nous indiquerons au § 2 comment il faut opérer, lorsque les alliages d'argent sont compliqués d'autres métaux comme par exemple, les alliages monétaires actuels (composés de 835 d'argent, 93 de cuivre et 72 de zinc), ou bien encore les alliages qui forment la soudure de bijoutier, pour argent ou pour or. La première contient : 66,66 pour 100 d'argent, 10 de zinc et 23,33 de cuivre pour 100 ; la seconde : 66,66 pour 100 d'argent et 16,66 pour 100 de cuivre.

II. *Essais de plomb.*

95. Pour arriver à coupeller, c'est-à-dire essayer l'argent par voie sèche, il est nécessaire, d'après ce qui vient d'être dit, de réunir l'argent à une proportion donnée de plomb : cette proportion est variable et considérable, quand l'argent est uni au cuivre ; s'il y a en sus de l'or, ces proportions varient encore. Nous avons renvoyé ces dernières questions au § 2, tant pour la voie humide que pour la voie sèche. Pour le plomb, dont il s'agit maintenant, se présentent deux cas : 1° Comment faut-il s'y prendre pour incorporer au plomb l'argent d'une matière à essayer ? et : 2° Comment, sachant doser l'argent exactement par les procédés antérieurement décrits, doser à son tour le plomb ? Nous allons traiter ces deux questions dans leur ordre.

96. Méthodes d'incorporation de l'argent dans le plomb.

En métallurgie, les principaux dissolvants en usage pour l'argent sont le plomb à chaud et le mercure à froid ; si donc on veut ramener l'argent à être incorporé dans du plomb métallique, c'est-à-dire faire du plomb argentifère, il faut opérer forcément par voie de fusion avec des matières plombeuses.

L'argent et le plomb sont des compagnons presque toujours inséparables. Ainsi, dans les filons métalliques, il est très rare de trouver des minerais de plomb absolument pauvres en argent [1] : il est fréquent au contraire de trouver l'argent seul.

1. Cette association constante du plomb et de l'argent dans la nature, et qu'on retrouve à chaque instant dans la métallurgie et la chimie, n'a jamais été bien expliquée. Nous allons essayer de le faire.

Les deux métaux ont une densité presque identique. 10,60 pour l'argent ; 11,20 pour le plomb, de plus, la densité d'aucun des 64 corps simples connus ne s'intercale entre ces deux chiffres. Qu'on admette la théorie du feu central de la terre, ou celle, qui est assez en vogue en ce moment, d'un noyau pâteux, il faut — pour l'équilibre de la croûte solide que nous habitons et qui recouvre les matières pâteuses, fondues ou en vapeur, qui en occupent le noyau — que les couches constitutives qui composent la planète soient rangées par ordre de densité : ainsi que l'huile surnage à l'eau, l'eau

Cette incorporation de matières plombeuses se fait assez facilement : c'est généralement la litharge, le carbonate de plomb ou céruse, moins souvent le minium,

surnage au sulfure de carbone, le sulfure de carbone au mercure, l'eau à la pierre, etc., les couches de métaux semi-liquéfiés ou liquides à l'intérieur du globe, doivent former des sphères concentriques classées par ordre.

Cet ordre de densité doit aller en décroissant, du centre de la terre à la surface ; et, comme la croûte ne pèse, comme on le verra ci-après, à peine 2, tandis que le globe pèse 4,55, d'après les expériences de Cavendish, Coulomb et les récents calculs des astronomes, il faut que le noyau pèse bien au delà de 4,55, afin que la moyenne de la planète arrive a ces 4,55 indiqués.

Si on admet l'hypothèse de la constitution d'un noyau terrestre, formé de substances semi-fondues ou liquides, avec des interstices plus ou moins profonds et de formes variées, et contenant les vapeurs de ces mêmes substances, le tout rangé par zones sphériques et par densité, absolument comme ces boules ou joujoux chinois en ivoire, évidés les uns dans les autres, et qui font l'admiration de tous ceux qui apprécient l'habileté de ce travail, il est clair que, par exemple, l'iridium, qui pèse 22,38 et le platine qui pèse 21,30, devront occuper les régions les plus proches du centre ; que les régions, voisines de celles-là, devront être occupées par l'or, qui pèse 19,26 — le tungstène, qui pèse 17,60, — le mercure, qui pèse 13,59 (à 0°), etc. ; que le plomb, qui pèse 11,37 et l'argent 10,60 viendront ensuite, en remontant vers la surface de la terre, et que la série de ces zones métalliques, s'approchant successivement de la surface, devra être à peu près dans l'ordre suivant de densités décroissantes :

Bismuth . . . . d =	9,82	La densité de l'eau étant supposée 1.
Cuivre	8,85	
Cadmium	8,69	
Nickel	8,57	
Cobalt	7,81	
Étain	7,29	
Fer	7,25	
Zinc	7,19	
Antimoine (à 15°)	6,72	
Arsenic	5,69	
Titane	5,30	
Iode (à 17°)	4,95	
Sélénium (à 15°)	4.80	
Carbone (Diamant)	3,53	
Brome	3,00	
Bore	2,69	
Aluminium	2,67	
Silicium	2.65	
Graphite (carbone)	2,20	
Soufre	2,07	
Phosphore	1,83	
Magnésium	1,74	
Calcium	1,58	
Eau (liquide)	1,00	
Sodium	0,97	
Potassium	0,86	
Lithium	0,59	

Chlore	0,00318	(Gaz).
Oxygène	0,00143	
Air atmosphérique.	0,00129	
Azote	0,00125	
Vapeur d'eau. . . .	0,00080	
Hydrogène	0,00008	

En jetant les yeux sur cette échelle de densités, on rencontre comme compagnons et voisins immédiats, non seulement le *plomb* et l'*argent*, mais encore le cuivre et le bismuth, le nickel et le cobalt, l'antimoine et l'arsenic, le soufre et le phosphore, tous précisément trouvés fréquemment ensemble et parallèlement, dans les minerais ou produits naturels.

Remarquons, en passant, que la croûte terrestre est surmontée d'une atmosphère gazeuse (azote et oxygène), mélangée de vapeur d'eau, terminée, d'après toutes les probabilités, en hauteur, par une zone immense d'hydrogène, et couverte, à la base, sur les 2/3 environ de sa surface, d'eau. Tout cela, du moins en ce qui nous apparaît tangible, est conforme exactement à cette échelle des densités.

et très fréquemment le plomb pauvre en grenaille ou en feuille qu'on emploie comme flux, pour dissoudre l'argent d'une matière argentifère. On y arrive par deux

Si l'on analyse la croûte solide terrestre, on arrive à la décomposer en huit corps simples principaux, et avec l'oxygène, qui en forme près de la moitié du poids, en 9 corps simples : les 55 restants, connus des chimistes, ne s'y trouvent qu'accidentellement et par portions très petites, les unes même infinitésimales, comme le gallium, cæsium, etc., par exemple, révélés par l'analyse spectrale.

Les chiffres qu'on donne pour la constitution chimique du globe terrestre varient avec les géologues comme suit :

Oxygène combiné	de	44 pour 100	à	48.7 pour 100
Silicium	—	22,8	—	36,2
Aluminium	—	9,9	—	6,1
Fer	—	9,9	—	2,4
Calcium	—	6,6	—	0,9
Magnésium	—	2,7	—	0,1
Sodium	—	2,4	—	2,5
Potassium	—	1,7	—	3,1
		100		100

La densité de la croûte terrestre, d'après ces chiffres, serait donc 1,78, chiffre qu'on obtient en multipliant les proportions ci-dessus par les densités respectives des corps simples correspondants. Le chiffre 2, indiqué comme poids spécifique de la croûte, est donc exagéré en plus. Il est très digne de remarque que précisément la croûte terrestre, c'est-à-dire la partie la plus éloignée du centre de la planète, soit composée de combinaisons chimiques opérées entre les corps les plus voisins de la surface, les plus légers de l'échelle, sauf le fer (1). Si la densité totale du globe terrestre est, comme l'indiquent les calculs des astronomes, de 4,55 en moyenne, la croûte n'ayant qu'une densité de 1,78, il est clair que le noyau central devra se composer de corps beaucoup plus lourds que la moyenne de 4,55. Si l'on admet le système ci-dessus indiqué des sphères concentriques rangées par ordre de densité croissante, à mesure qu'on s'approche du centre de la terre, on conçoit que cette condition sera facilement remplie par des sphères métalliques de poids spécifique considérable comme l'argent, le plomb, l'or, etc., c'est-à-dire pesant plus que la moyenne de 7, qui est le chiffre qu'on peut admettre pour densité moyenne du noyau. Voici comment on arrive à ce chiffre de 7. Si on cherche quelle doit être la densité du noyau pâteux, liquide ou gazeux de la terre, pour que son volume, ajouté à celui de la croûte composée comme ci-dessus (c'est-à-dire ayant une densité de 1,78) donne le poids moyen de 4,55, admis pour la planète, on trouve le chiffre : 7,19, en faisant l'hypothèse d'un rayon solide égal seulement aux 20 0/0 du rayon terrestre total.

Avec une autre hypothèse, le chiffre varierait évidemment.

Soit $V = 4{,}1888 R^3$ le volume du globe terrestre (V, volume, R, rayon); $V' = 4{,}1888\ R'^3$ (V' volume, R' rayon), celui du noyau pâteux ou liquide; la croûte $(V - V') = 4{,}1888\ (R^3 - R'^3) = 4{,}1888\ (1 - 0{,}512)\ R^3$, en faisant $R' = 0{,}80\ R$. La condition $4{,}55\ V = 1{,}78\ (V - V') + x V'$,

x désignant la densité du noyau, donne :

$$19{,}059 R^3 = 1{,}78 \times 2{,}044\ R^3 + x \times 2{,}144\ R^3, \text{ ou } x = \frac{19{,}059 - 3{,}637}{2{,}144} = 7{,}19.$$

Ces hypothèses admises, si, pour une cause quelconque : rotation, déplacement d'axe ou de pôles, variations de tension calorifique ou électrique, il se produit un mouvement interne des masses sphériques provoquant une rupture de la croûte supérieure terrestre, c'est-à-dire une éruption ignée, on comprendra que : 1° si la croûte est faible, à une époque géologique ancienne par conséquent, la marée de matières expulsées, traversant seulement les couches supérieures métalliques, amènera des gaz ou des liquides ou des pâtes métalliques correspondant à de faibles densités (schistes, calcaires, etc.); 2° si la croûte est plus épaisse, la tension devant être plus grande à l'intérieur, le soulèvement devra venir de plus bas : le fer, le zinc, l'arsenic, l'antimoine pourront alors venir au jour, en se combinant entre eux et avec les matières préexistantes de la croûte ou de l'atmosphère gazeuse; 3° si la croûte est plus épaisse encore, l'onde de soulèvement pourra prendre naissance par exemple dans la zone de l'argent, et l'amener seul à la surface; 4° mais si l'onde de soulèvement prend naissance dans la zone du plomb, elle devra soulever, pour se présenter à la surface du globe par une crevasse, les couches supérieures et immédiates de l'argent, du cuivre, etc. C'est alors ainsi que tant de métaux divers se trouvent associés dans ces émanations, qui constituent les

1. Les calcaires, les marnes, les argiles, les schistes, les silicates (mica, feldspath), qui avec le quartz (silice) forment le granite et constituent la majeure partie de l'écorce terrestre, sont composés quasi exclusivement de ces quelques éléments.

moyens : en oxydant la matière, ce qui exige généralement le four à moufle, ou en la réduisant, ce qui demande le creuset, au four à vent ou au four à calcination, quoique cependant on puisse simultanément *oxyder* et *réduire* dans les deux appareils.

97. La fonte au moufle s'appelle *scorification*. On opère dans des petits vases en terre réfractaire, ayant la forme des coupelles (fig. 25), et appelés *scorificatoires*.



Fig. 25.

On charge, en général, pour 10 grammes de matière argentifère à essayer, 25 grammes de litharge, 5 grammes de charbon en poudre et un peu de borax. Le charbon n'est chargé qu'après fusion de la masse et on ajoute au besoin de nouvelles quantités de borax, s'il est nécessaire, pour la fluidité de l'essai.

Lorsqu'au lieu de litharge on emploie du plomb en grenaille ou en feuille, on le charge également après fusion. Il est nécessaire que ce plomb soit absolument pauvre d'argent ou tout au moins qu'on sache le titre qu'il possède, pour le déduire du résultat final en argent obtenu.

Les scorificatoires s'introduisent dans le moufle chargés d'avance, à l'aide d'une pince spéciale (fig. 26), composée de deux branches, l'une à fourche qui em-

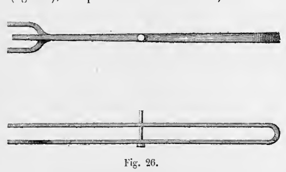


Fig. 26.

brasse les côtés du scorificatoire, et l'autre, supérieure, qui le maintient à l'aide d'une pression sur les bords du godet, ce qui permet de le renverser pour le vider.

La manipulation consiste en trois opérations :

1° Le scorificatoire est introduit dans le moufle et porté au rouge cerise ; une fusion assez rapide a lieu, si les matières en présence sont bien mélangées

gisements métalliques, d'origine ignée ou créés hydrologiquement ; 5° si la crevasse se produit à une époque relativement récente et moderne, c'est-à-dire en brisant une croûte encore plus épaisse, l'onde de soulèvement, plus profonde, pour arriver jusqu'au jour, amènera des matières métalliques plus profondément situées : l'or, le platine, le palladium, etc., qui sont en effet contemporains des éruptions ignées tout à fait récentes et modernes (basaltes, etc.). Ces rapprochements que nous venons de faire ne laissent pas que de donner une interprétation assez plausible, avec les hypothèses de densités rangées par ordre des phénomènes d'association naturelle de certains métaux et métalloïdes.

et dans de bonnes proportions. On estime qu'un poids égal de litharge ou de plomb grenaillé suffit, pour des matières très fusibles; qu'il convient de prendre deux fois le poids, pour des essais très riches en argent; cinq fois le poids, pour des matières quartzeuses, siliceuses et argileuses. Pour des matières excessivement réfractaires, il faut exagérer la quantité de litharge ou de plomb, en proportion des éléments qui offrent une fonte ou une scorification difficile : le zinc, par exemple, à l'état de métal ou d'oxyde ou de sulfure (blende), exige dix fois son poids de plomb pour se scorifier.

Lorsque les matières sont sulfureuses, antimonieuses ou arsenicales (pyrites, galènes, fahlerz, bournonites, etc.), il faut griller préalablement, c'est-à-dire chasser le soufre à l'état d'acide sulfureux, sur un têt ou dans un scorificatoire à fond plat. Quelquefois, si la quantité de matières sulfureuses, etc., est faible, la première période de travail de la scorification comprend ce grillage préalable : alors il faut que le moufle soit très bas de température (au rouge sombre), et on ne charge le plomb et le borax qu'après cette opération.

2° Lorsque la fusion est complète, il faut obtenir la liquidité de la scorie. A l'aide d'un crochet en fer, on amène peu à peu les parties terreuses au contact des flux; la scorie doit être très fluide et couler facilement de la pointe de l'outil ou crochet dans le bain : cette seconde période de l'opération est caractérisée par une température du moufle rouge cerise et un dégagement de fumées blanches provenant du plomb volatilisé; il faut éviter de les développer autant que possible et surtout de les transformer en fumées rouges, par un excès de chaleur: on pense que la rutilance de ces fumées est due à de l'argent entraîné à l'état de vapeur par le plomb volatilisé. Il est aisé de voir, par ces circonstances, que les exigences de température du moufle, pour la coupellation et la scorification, sont différentes et que, par conséquent, il est très difficile, à moins de circonstances tout à fait spéciales, de mener de front les deux opérations dans le même appareil.

3° Lorsque la scorie est tout à fait fluide et qu'en sondant la masse fondue on ne trouve plus aucun corps dur, on amène le scorificatoire au bord du moufle, on laisse le bain se reposer, de manière à ce qu'aucune molécule de plomb ne nage à la surface de la scorie, mais au contraire rejoigne le bouton qui occupe le fond du scorificatoire, et on verse en bloc le contenu dans un moule circulaire en fer forgé, en fonte ou en tôle, de capacité suffisante pour recevoir tout l'essai.

La figure 27 représente cette lingotière, disposée pour recevoir le contenu de quatre scorifications.

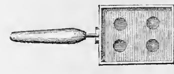


Fig. 27.

Lorsque la matière est figée et refroidie, elle se détache facilement du moule en deux morceaux; un bouton de plomb aplati et une scorie plus ou moins vitreuse, dans laquelle se trouvent dissoutes les gangues qui retenaient l'argent.

On fait toujours deux essais pour contrôler les résultats. Les paillons de plomb sont aplatis et martelés sur une enclume d'acier, puis pesés et coupellés.

Le scorificatoire peut servir plusieurs fois, à la condition qu'il reste parfaitement vitrifié à la suite de la fonte précédente, c'est-à-dire qu'il ne présente aucune rugosité pouvant receler de l'argent. On a l'habitude, dans quelques usines, de frotter les scorificatoires neufs avec de la sanguine ou de la craie blanche, pensant éviter ainsi que l'oxyde de plomb n'attaque la terre réfractaire du scorificatoire : cela n'est pas indispensable. Nous avons déjà indiqué (23) que lorsque le plomb obtenu par l'essai de scorification pèse trop pour être coupellé directement et que l'on ne veut point faire de calculs proportionnels, une addition de nitre scorifie une partie du plomb sans perte d'argent. On estime qu'un gramme de plomb exige $0^{gr},25$ de nitrate de potasse pour s'oxyder.

98. Dans la scorification, on cherche à produire une oxydation des matières argentifères, oxydation que l'on obtient à l'aide de l'oxygène de l'air passant par le moufle et des réactifs oxydants incorporés dans l'essai. La litharge est dans ce cas ; elle cède son oxygène, se transforme en plomb métallique qui dissout l'argent en présence, soit que ce dernier se trouve à l'état métallique, ce qui est fréquemment le cas, soit qu'il sorte à l'état naissant d'une combinaison avec le soufre, le chlore, l'antimoine, l'arsenic, etc. Le nitre est un autre oxydant. Quelquefois on introduit du carbonate de soude ou de potasse, ou les alcalis eux-mêmes, dont l'action est également oxydante. L'introduction du charbon sous forme de poudre ou de flux noir, etc., donne lieu à une réduction. Lors donc qu'on fait intervenir les oxydants et le réductif charbon dans la scorification, c'est que les matières à essayer pour argent exigent l'oxydation préalable et une réduction ultérieure. Lorsque les matières n'ont besoin que d'une simple réduction, on se sert plutôt du creuset : toutefois, à cause de la facilité que donne le moufle de suivre et de surveiller toutes les phases de l'opération, et surtout à cause de la rapidité (on peut faire 7 à 8 essais à la fois dans un seul moufle, et l'opération ne dure pas plus d'un quart d'heure sur 5 grammes de matière essayée), on préfère souvent la scorification, même avec réduction au charbon en poudre, toutes les fois, bien entendu, qu'il ne s'agit pas de doser le plomb en même temps que l'argent[1].

99. L'opération au creuset ou la réduction : 1° de matières plombeuses argentifères, 2° de matières argentifères non plombeuses, et 3° de matières simplement plombeuses sans argent, peut se faire dans les fours à double effet que nous avons indiqués plus haut, (66) et (67), ou dans un fourneau de calcination ordinaire, composé d'un cendrier, d'une grille et d'un corps de foyer ou espace suffisant pour que le creuset, placé au milieu du charbon, soit bien entouré de combustible et puisse arriver facilement à la température de 800 à 950 degrés. Un chapeau de tôle, pour aider le tirage, complète au besoin cet appareil très simple.

On se sert de creusets en terre réfractaire et de creusets en fer : ces derniers ont l'avantage de pouvoir servir indéfiniment, jusqu'à fracture ou rupture par corrosion ; ils donnent des résultats très précis, mais exigent un nettoyage soigné à chaque fonte : ce nettoyage, au besoin, se fait à l'acide chlorhydrique.

1. Voir plus loin les fourneaux à moufle à gaz ou au pétrole.

Le creuset en terre réfractaire, au contraire, ne sert qu'une fois : lorsqu'on l'a tiré du feu, secoué la masse fondue à l'aide de petits chocs, qui ont pour but de rassembler le plomb obtenu au fond du vase en un seul bouton, on le laisse bien refroidir, et on le casse, dans le but d'isoler le culot de plomb de la couche de scorie qui le surmonte. Dans le creuset en fer, on peut aussi laisser refroidir l'essai, mais la conquête du paillon de plomb est alors plus difficile : aussi préfère-t-on généralement couler toute la masse bien fondue, dans une lingotière ou dans un moule creux, frotté avec de la sanguine ou de l'huile et représenté figure 28.



Fig. 28.

La forme des creusets est empruntée à un des trois types suivants représentés figure 29. Le n° 1 est le creuset de Saxe, de forme ovoïde ; le n° 2 est le creuset de Paris (Baufay) ; le n° 3 est le creuset de Hesse, à trois becs pour la coulée. On

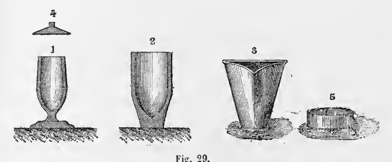


Fig. 29.

installe ces creusets sur les barreaux de la grille au-dessus d'un fromage, morceau de terre réfractaire cylindrique 5) et on les recouvre d'un couvercle 4).

L'outillage est le même que celui de la coupelle, mais beaucoup plus fort.

Les mélanges employés sont les suivants :

100 grammes de minerai de plomb pulvérisé, grillé ou non ;
300 grammes de carbonate de soude ou de potasse ;
10 grammes de charbon de bois en poudre fine.

On chauffe le creuset qui a reçu ces proportions de matière, graduellement, jusqu'à fluidité complète : on remue la masse en fusion avec une baguette en fer ; d'abondantes fumées de plomb s'échappent. Aussi y a-t-il toujours une perte de 5 à 6 pour 100 de plomb.

Il convient de griller préalablement les matières à essayer pour plomb ou pour plomb et argent, lorsqu'elles sont sulfureuses, antimonieuses et arsenicales ; si l'on a affaire à des blendes, c'est-à-dire à des sulfures de zinc, l'essai sans grillage est très réfractaire : on peut l'éviter toutefois, en faisant une addition de plomb oxydé, qui permettra de scorifier le zinc : il est entendu que dans ce cas la teneur en plomb que l'on obtient n'est plus exacte.

Le grillage se fait dans des plats en fer, qui ne résistent guère, ou mieux, en terre réfractaire, représentés figure 30, et qui reçoivent le nom de *têts* ou *rôtissoirs* : ces plats s'installent sur un foyer quelconque à air libre, mais on préfère en général faire l'opération du grillage dans un moufle. Le principal soin, en grillant, c'est d'éviter l'agglomération de la masse, en ne forçant pas la température.



Fig. 30.

Comme le grillage est une opération assez longue, beaucoup d'essayeurs la négligent : cela n'a d'inconvénient réel que dans le cas de minerais blendeux.

Le creuset est tiré, aussitôt que la fusion, d'abord très agitée et souvent accompagnée de boursouflements, est devenue tranquille : la scorie fondue doit ne plus présenter à sa surface de globules de plomb métallique, mais au contraire l'aspect d'une roue, rouge clair, dont les rayons, un peu plus sombres, très mobiles, vont s'absorbant vers les bords du creuset, pour se reconstituer sans cesse. Lorsque ce phénomène se produit depuis quelque temps, et que l'on est bien sûr que toutes les matières sont fluides, il faut enlever le creuset du feu : si l'on attendait davantage, on risquerait de le voir se percer. Tous les fondeurs savent qu'il n'y a rien de plus corrosif au rouge clair que le plomb ou la litharge pour les matières argileuses ou siliceuses qui ne sont pas toujours des plus réfractaires, malgré leur nom.

Plusieurs fondeurs ajoutent au mélange cité ci-dessus une petite couche de borax, des clous en fer, des plaques de tôle, et ils remplacent le carbonate de soude par du flux noir : tout cela est très pratique.

Le fer, surtout quand il y a des sulfures en présence (galène, blende), active la désulfuration et par suite la réduction du plomb, tout en favorisant la formation d'une scorie très ferrugineuse et par conséquent très fusible.

Le creuset en fer a toutes les formes indiquées figure 29, mais surtout celle du creuset de Hesse : il a toujours au moins un bec, sinon trois, pour couler facilement la fonte dans une lingotière.

Quand on se sert du creuset en fer, on évite l'introduction de fer en morceaux ; comme le vase fournit alors le réactif aux dépens de sa substance, il s'use au fur et à mesure de son emploi.

On opère en chauffant d'abord le creuset au rouge sombre, sans chargement ; avec une cuiller en fer ou en cuivre, on y introduit ensuite le mélange suivant :

100 grammes minerai pulvérisé, grillé ou non ;
100 grammes de carbonate de soude fondu ;
 50 grammes de potasse perlasse ou d'Amérique ;
 15 grammes de tartre brut.

Sur ce chargement on place une légère couche de borax. Au rouge cerise, on brasse avec une spatule en fer, puis on pousse le feu au rouge brillant et, quand la masse sondée avec le ringard est bien fluide et est devenue tranquille, en présentant

la roue mobile à rayons sombres sur fond clair dont il a été question plus haut on coule la fonte dans une lingotière.

Avec de la galène pure (sulfure de plomb), on obtient 84 pour 100 de plomb : on devrait obtenir 86, il y a donc une perte d'à peu près 2 pour 100. Si le minerai ne tient que la moitié de son poids en plomb, l'essai au creuset de fer donne encore une perte plus forte (5 pour 100). Mais cette même galène pure ne donnerait à l'essai, dans un creuset de terre et sans fer, que 76 pour 100 au lieu de 86. Les essais au fer sont donc plus exacts que ceux faits sans ce réactif ; mais ils ne sont pas encore rigoureux et exigent une correction, qui varie avec la matière et même avec l'essayeur.

100. Les essais de plomb par voie humide répondent mieux à ce desideratum. Voici la méthode que nous avons créée depuis plus de quinze ans, et qui permet d'essayer, avec une moindre perte de plomb et d'argent et avec une grande facilité, toute espèce de minerais de plomb et d'argent.

On pèse 25 grammes de minerai finement broyé, qu'on attaque à froid dans une capsule de porcelaine, avec 150 grammes d'acide chlorhydrique. On ajoute de l'eau bouillante et deux ou trois petits lingots de zinc[1].

Aussitôt un précipité de plomb poreux, métallique, abondant si la matière est riche, avec fort dégagement d'hydrogène, se dépose sur les lames, qu'on a soin, chaque fois qu'elles sont couvertes suffisamment, de nettoyer, en enlevant, à l'aide d'un couteau et dans un verre à part contenant un peu d'eau acidulée, le métal floconneux expulsé et qu'il s'agit de recueillir : il faut éviter autant que possible la chute de grumeaux, surtout s'il y a un peu de gangue. Lorsque l'attaque paraît terminée, — ce que l'on vérifie aisément par l'introduction d'une plaque de zinc récemment décapée, qui alors reste intacte de taches plombeuses, ou par un essai de la liqueur à l'hydrogène sulfuré, — on décante les petites molécules de plomb flottantes dans le liquide, pour les réunir à celles contenues dans le vase ci-dessus indiqué. Lorsque tout le plomb est ainsi réuni, on le presse entre les doigts ou autrement, de façon à expulser l'eau acidulée et le chlorure de zinc, emprisonnés dans les pores : on lave à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, on sèche sur papier-filtre et on pèse, après dessiccation sous entonnoir, à 150° environ. Le produit est fondu au besoin dans un scorificatoire, avec un peu de borax et du charbon en poudre, ou mieux, avec un petit morceau de soude ou de potasse caustique et du charbon en poudre. Aussitôt que la fusion est faite, à la plus basse température possible, on coule le plomb, on le pèse à nouveau : on obtient ainsi un poids de plomb fondu qui est généralement les 68 à 75 pour 100 environ de celui que l'on a trouvé après dessiccation.

Lorsque l'essayeur est familiarisé avec cette méthode, fondée, comme on le voit, sur la réaction de l'arbre de Saturne (51), il peut éviter la fusion du plomb dessé-

1. Les lames de zinc faites avec du zinc laminé contiennent du plomb et de plus laissent, mélangées au plomb précipité en excès, des molécules de zinc métallique, détachées par la corrosion et qui par suite détruisent la pureté du plomb. On préfère remplacer les lames par de petits lingots. Pour cela, on fond du zinc pur et on le moule en baguettes d'environ 20 centimètres de longueur, 2 centimètres de largeur et 1 cent. $^1/_2$ d'épaisseur ; on les remplace, avant qu'elles soient trop corrodées, pour éviter les chutes de molécules zingueuses dans le précipité.

ché, lorsqu'il a déterminé, par une série suffisante d'essais, la réduction constante qu'entre ses mains et avec un séchoir de construction donnée, le plomb poreux éprouve. On peut alors coupeller directement en plaçant le plomb poreux dans une coupelle rouge, avec une pincée de charbon en poudre, pour bien ramasser l'éponge plombeuse et faciliter le *découvert*.

101. L'essai que nous venons de décrire peut se faire également avec l'acide acétique, à 7 degrés Baumé ; mais dans ce cas l'addition d'eau bouillante n'a plus lieu.

Le procédé qui vient d'être décrit suppose des matières très riches en plomb et ne contenant par conséquent point de gangue ou très peu. Si la matière est sulfureuse, antimonieuse, etc., il faut griller préalablement, pour qu'on puisse traiter avec l'acide acétique ; on peut, sans griller, traiter à l'acide chlorhydrique, mais cet acide, en présence du zinc métallique, n'attaque que les galènes et les blendes : les pyrites restent intactes ; c'est même un moyen excellent de séparer, dans l'essai, l'élément pyriteux des autres sulfures métalliques. Le grillage est convenable, s'il n'est pas indispensable, parce que souvent au plomb poreux précipité adhèrent des particules de soufre brut éliminé ; car, dans la réaction, le soufre n'est pas expulsé intégralement à l'état d'hydrogène sulfuré ; alors le plomb fondu ou à coupeller se sulfure de nouveau avec le soufre solide isolé, ce qui donne lieu à des mécomptes de teneur et à des embarras dans l'essai.

102. Le procédé par le zinc métallique s'applique également aux matières plombeuses très pauvres, c'est-à-dire très chargées de gangues : il est tout à fait général, très précis, si l'on emploie de la matière finement broyée et bien grillée, et si l'on prend les précautions suivantes.

L'attaque se fait comme avant, sur 25 grammes, avec 150 grammes d'acide chlorhydrique pur, mais divisé en trois doses, ajoutées successivement, ainsi qu'il va être dit ; de plus, le zinc n'est pas introduit immédiatement, et il fonctionne à part dans une seconde capsule en porcelaine, qui reçoit les décantations de la première.

L'acide chlorhydrique bouillant, versé à raison de 50 grammes sur la matière, attaque le plomb et le transforme en chlorure : l'argent est également chloruré ; tous deux sont insolubles, mais deviennent réciproquement solubles à l'état de chlorures doubles : les chlorures métalliques ici en présence sont au nombre de trois : le chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique), les chlorures de plomb et d'argent [1].

Ce phénomène de la solubilité des chlorures, individuellement insolubles, dans d'autres chlorures, n'est pas unique : le chlorure d'argent, par exemple, insoluble dans l'eau, est cependant très soluble dans l'eau salée : le procédé d'extraction de l'argent, dit de *chloruration*, inventé par Augustin, est précisément fondé sur la solubilité du chlorure d'argent dans le chlorure de sodium.

1. Pour la plupart des chimistes, l'hydrogène est un métal gazeux ; en tout cas, il en a toutes les propriétés : une des plus curieuses est, sans contredit, celle de former de vrais alliages avec d'autres métaux (le palladium, par exemple).

Revenons à l'essai : les cristaux de chlorure de plomb, blancs et en forme d'aiguilles, formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur le plomb contenu dans l'essai, apparaissent bientôt dans la liqueur d'attaque et se déposent sur le fond de la capsule. Par l'addition d'un peu d'eau bouillante, ils se redissolvent : car le chlorure de plomb, insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, est soluble dans ce même acide à chaud, s'il est étendu de la moitié de son poids d'eau. La liqueur est décantée dans la seconde capsule, où elle est traitée par le zinc métallique, qui en précipite rapidement le plomb à l'état spongieux.

Une seconde attaque de la même matière, avec 50 nouveaux grammes d'acide chlorhydrique bouillant, donne une nouvelle quantité de cristaux de chlorure de plomb, qu'on redissout par l'addition de 50 nouveaux grammes d'eau bouillante, lesquels épuiseront en général la quantité de plomb contenue dans les 25 grammes de minerai en traitement. Cette liqueur, décantée rapidement et à chaud, est ajoutée à celle de la seconde capsule et également traitée par le zinc métallique, qui en précipite le plomb.

On exécute une troisième attaque, avec les derniers 50 grammes d'acide chlorhydrique et une troisième reprise d'un égal poids d'eau bouillante.

On a l'habitude de recueillir cette troisième liqueur à part, dans un verre à pied, où on la soumet spécialement à la réaction du zinc métallique, avec les eaux de lavage des gangues, — lavage qui doit être très soigné et fait à l'eau chaude. Les petites quantités de plomb obtenues sont ajoutées à la deuxième capsule.

On aura de la sorte séparé les gangues du minerai d'avec le plomb et l'argent, qui viennent ensemble, en compagnie, le chlorure d'argent s'étant dissous dans le chlorure de plomb. Les précautions pour le lavage, le séchage, etc., du plomb poreux, sont exactement les mêmes que celles indiquées précédemment.

On vérifie la netteté de l'essai, en introduisant au milieu des gangues, bien lavées, avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu d'eau, une lame de zinc, qui se couvrira de plomb noir, si les trois attaques n'ont pas complètement épuisé le plomb contenu. Des parcelles de plomb noir, disséminées dans la gangue, indiquent également un essai imparfait.

En comprimant, entre les doigts ou autrement, ces molécules de plomb poreux excessivement légères, de façon à leur donner de la consistance et de la compacité, on peut, par un lavage à l'eau et à la sébille, les réunir, les séparer de la guangue, les recueillir et les ajouter au plomb des trois attaques précédentes. On observe que le plomb poreux provenant des attaques à l'acide chlorhydrique est plus amorphe, moins adhérent et moins compact que celui qui sort des acétates, lequel, quand la liqueur est concentrée, est plus cristallin et plus spongieux, toutes circonstances égales d'ailleurs : le précipité sortant des acétates est, par suite, plus facile à recueillir, raison pour laquelle on préfère l'acide acétique comme liqueur d'attaque, quand l'essai par voie humide ne requiert pas absolument un acide énergique. Il est d'habitude de le faire simultanément avec les deux genres d'acides.

En négligeant même les dernières parcelles de la contre-épreuve de l'essai, le rendement en plomb est toujours au moins de 4 pour 100 en sus des rendements de la voie sèche et, même dans certains cas, de 8 pour 100. Comme l'opération n'exige qu'un peu d'acide, quelques lames de zinc et une lampe, cette méthode est très

économique, expéditive et de plus exacte ; ce sont des raisons qui devraient être suffisantes pour la faire adopter dans les laboratoires des usines à plomb et de désargentation. Jusqu'à présent, les idées préconçues contre la voie humide, en matière de plomb, dominent encore trop dans le monde des fondeurs et des désargenteurs : elles tendent cependant à disparaître[1].

103. Cette méthode d'essai par voie humide réussit également pour les matières argentifères non plombeuses. On incorpore, en même temps que l'acide chlorhydrique ou acétique, un poids connu d'acétate de plomb cristallisé (sucre de plomb) ou de litharge, de minium ou céruse. On opère alors comme avant : le poids du plomb introduit, déduit de celui trouvé, permettra même de déterminer les moindres traces de plomb par différence ; ce résultat n'est pas atteint par la voie sèche. Des scories plombeuses, argentifères, ne donnent par voie sèche aucun résultat, tant que la teneur n'atteint pas 3 à 4 pour 100 de plomb ; la voie humide donne ces 3 à 4 pour 100 : c'est même une manière très facile de comparer les deux procédés sous le rapport du rendement.

Il est utile de remarquer ici que, si l'argent se trouve à l'état métallique dans l'essai, la totalité de l'argent ne sera amenée par le plomb qu'en y mettant un grand excès d'acétate ou d'oxyde plombeux. Dans ce cas, il est même préférable de faire la précipitation par le zinc dans le minerai même. Il s'exerce alors, dans un rayon très petit, entre le zinc et l'argent une attraction énergique, qui évidemment est de nature électrique ; cette action varie, suivant l'acide employé. Avec l'acide chlorhydrique, l'argent métallique est transformé en chlorure, mais difficilement ; avec l'acide acétique, l'argent reste complètement insoluble. Le métal argent ne peut donc, dans les deux cas, être amené au plomb métallique spongieux, qu'en obéissant à l'attraction magnéto-électrique du zinc et parce que le plomb vient à l'état naissant. En examinant à la loupe le précipité de plomb, formé dans ce cas, on remarque aisément de petits globules d'argent métallique attirés et empâtés par lui, mécaniquement sans doute aucun.

Il peut arriver alors que le dépouillement en argent de l'essai soit incomplet. Lorsqu'on a des doutes sur l'extraction totale de l'argent, il convient d'attaquer le résidu par un peu d'acide nitrique, qui, en présence de l'acide chlorhydrique ajouté, fournit un chlorure d'argent décomposé par le zinc ; en présence de l'acide acétique, c'est le nitrate d'argent qui est décomposé par le zinc. Une scorification ou mieux un essai au chalumeau, sur une petite portion de la gangue, bien lavée des dernières molécules de plomb poreux, démontreront s'il y a de l'argent resté inattaqué. Deux essais simultanés doivent être entrepris parallèlement, afin d'acquérir toute sécurité sur les teneurs

104. Nous n'insisterons pas davantage sur les moyens destinés à incorporer la matière argentifère au plomb, qu'elle en contienne déjà, mais insuffisamment, ou point, pour ramener l'essai à une coupellation (Voir Métallurgie du plomb, pour

1. Le traitement métallurgique des minerais de plomb même très blendeux (*Mona, Anglesey*), par le zinc et l'acide chlorhydrique, fonctionne en Angleterre, chez M. Maxwell Lyte, sur mes brevets (usine de Ripley) ; celui par le zinc et l'acide acétique a également reçu un commencement d'application à l'usine d'Aguilas (Espagne). (Voir Métallurgie du plomb.)

de plus amples détails). Il reste actuellement à traiter la seconde question, celle du dosage du plomb.

105. Méthodes de dosage du plomb.

Lorsqu'on est sûr que le plomb argentifère est pur, il est évident qu'en pesant le paillon avant de coupeller, et en en retranchant le poids du bouton d'argent obtenu par la coupellation, on aura le poids du plomb effectif contenu. Mais, d'après ce que nous avons dit sur la pureté des plombs et ce que nous en dirons encore plus loin, cette manière d'opérer ne peut être qu'une approximation.

Lorsque le plomb argentifère a été obtenu par voie humide et qu'on a soigneusement évité, par le grillage, la présence de l'antimoine et de l'arsenic; qu'on a éliminé l'étain, le cuivre, etc., et par un procédé quelconque, le plomb argentifère obtenu, étant pur, peut alors être calculé par différence. C'est donc bien à l'état de plomb métallique qu'alors se fait le dosage.

Généralement on le dose à l'état de sulfate, ou de carbonate ou d'oxyde; dans le premier cas, en le précipitant, par l'acide sulfurique ou un sulfate soluble, d'une liqueur qui le contient, et, dans les autres cas, par les carbonates alcalins et par les alcalis. Les liqueurs plombiques, dans lesquelles le métal est facilement dissous, sont nitriques ou acétiques; l'acide chlorhydrique, ainsi qu'il a été dit, donne facilement des cristaux de chlorure de plomb qui se déposent; l'acide sulfurique donne lieu à un sel insoluble de sulfate de plomb, état sous lequel on le dose. Ce sulfate est cependant un peu soluble dans l'eau et il faut pour cette raison avoir soin de toujours donner un excès de réactif; le précipité est blanc, soluble dans la potasse, dans le tartrate d'ammoniaque et noirci par le sulfhydrate d'ammoniaque : 1 gramme de sulfate de plomb correspond à 0,6829 de plomb métallique, et à 0,7357 d'oxyde de plomb.

Le dosage à l'état d'oxyde de plomb est assez difficile, qu'on ait précipité par l'ammoniaque, par la potasse ou la soude caustique: ces deux derniers réactifs redissolvent une partie de l'oxyde de plomb, en formant des plombates. Lorsqu'on veut doser à l'état de carbonate par les carbonates de potasse, d'ammoniaque ou de baryte, on obtient un précipité blanc (avec ce dernier, après ébullition prolongée); on doit sécher le carbonate de plomb avec précaution et hors du filtre, car le papier du filtre calciné réduirait le plomb. Il est plus prudent de redissoudre le carbonate et de précipiter le plomb par un sulfate.

106. Pour doser le plomb, lorsqu'il est allié à d'autres métaux, on emploiera les méthodes qui seront brièvement décrites au paragraphe suivant.

III. *Essais du zinc.*

107. Les matières zingueuses s'essayent également par voie sèche et par voie humide : toutefois, comme les procédés par voie humide sont aujourd'hui appliqués partout, même pour les achats de matières, ils ont pris une place presque exclusive dans les laboratoires.

Les procédés par voie sèche reposent sur la volatilité du zinc. On prépare donc les matières zingueuses de façon à convertir le zinc en oxyde, en grillant au besoin, s'il y a des sulfures en présence ; la matière, additionnée du tiers de son poids de charbon, avec savon de Marseille et chaux en plus ou moins grandes doses, est placée dans un creuset, terminé à sa partie inférieure par un tuyau en fer, qui passe sous la grille d'un fourneau de calcination, où l'on opère, à une température d'au moins 1200°. Le zinc métallique distille *per descensum*, dans une capsule en fer placée à la base du tuyau et remplie d'eau.

On peut, au lieu des réductifs précédents, employer le charbon de sucre, dans une cornue de porcelaine, ou un tube en porcelaine avec nacelle, où l'oxyde de zinc est placé, avec un courant d'hydrogène qui traverse le tube[1].

108. Les procédés de dosage de zinc par voie humide sont au nombre de deux : 1° Ceux qui produisent le zinc à l'état de sulfure de zinc, qu'on transforme en oxyde de zinc, par la calcination ; et 2° ceux qui déterminent la teneur en zinc d'une liqueur qui le contient, à l'aide de réactifs titrés : c'est la méthode volumétrique.

109. Dans le premier procédé, on élimine généralement le zinc de la liqueur qui le contient à l'état de sulfure, par le sulfhydrate d'ammoniaque : pour cela, la liqueur nitrique, sulfurique ou chlorhydrique contenant le zinc, est traitée successivement, après l'attaque et filtration, par l'hydrogène sulfuré ; puis, après l'avoir neutralisée par l'ammoniaque, on filtre à nouveau ; la liqueur contient le zinc qui, précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne un sulfure blanc. Bien lavé, on le calcine dans un creuset, au rouge cerise : l'oxyde, formé par l'élimination du soufre, est jaune à chaud et devient d'un beau blanc par refroidissement : c'est le blanc de zinc pur. Dans le cas de plusieurs métaux précipités par le sulfhydrate, voir § II.

1 gramme d'oxyde de zinc tient 0,8024 de zinc métallique ; 1 gramme de sulfure de zinc correspond à 0,8344 de zinc métallique et à 0,6696 d'oxyde de zinc.

110. La méthode d'essai volumétrique des matières zingueuses repose sur le fait suivant. Lorsqu'une liqueur contient du zinc, elle précipite, par un sulfure alcalin en blanc, et ce n'est que lorsque tout le zinc a été précipité, s'il y a du plomb en présence, que ce dernier commence à précipiter, en noir. Si donc on s'arrange, par un artifice quelconque, de manière à ce qu'au moment précis où la liqueur zingueuse est délivrée de tout son zinc par le sulfure alcalin, on détermine une coloration en noir du plomb, on aura acquis la certitude d'avoir éliminé tout le métal cherché. Si, de plus, on dispose les choses de manière que le sulfure alcalin soit dissous dans un liquide de volume donné et à un titre tel qu'un centimètre cube de cette liqueur normale précipite une quantité de zinc connue, on

1. On déterme quelquefois le zinc par différence de poids, en volatilisant le métal. Ce procédé, fort en usage, avant la généralisation de la méthode par voie humide ou volumétrique, s'exécute dans un creuset, au four à calcination. Nous renvoyons pour sa description au *Traité des Essais par voie sèche* de P. Berthier.

arrivera, par la seule mesure du nombre de centimètres cubes de la liqueur normale employée, à déterminer la teneur exacte en zinc de la liqueur d'essai.

111. Voici comment on opère. On attaque de la grenaille pure de zinc par l'acide chlorhydrique pur : 16 grammes pour 700 grammes d'acide, et on ramène le tout à 2 litres de volume, à l'aide d'eau distillée. Cette solution contient donc 8 grammes par litre de zinc, à l'état de chlorure, ou 8 milligrammes par centimètre cube. C'est la liqueur *type de zinc*.

On prépare la solution normale de sulfure, en dissolvant 33 grammes de sulfure de sodium cristallisé, dans 1 litre d'eau distillée : cette solution varie journellement et surtout dans les pays chauds. On détermine alors son titre réel de la façon suivante : on prend 25 centimètres cubes de la solution de zinc, qui contiendra par conséquent $0^{gr},20$ de ce métal ; on sursature par l'ammoniaque, c'est-à-dire qu'on verse ce réactif jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale soit prononcée ; on étend la liqueur jusqu'à 500 centimètres cubes ou 1 demi-litre. La liqueur de sulfure de sodium est alors ajoutée, jusqu'à ce qu'elle fournisse la coloration noire de sulfure de plomb. Pour bien juger, on dispose sur une assiette en porcelaine une série de gouttes séparées entre elles d'acétate de plomb. A l'aide d'une pipette très effilée de la pointe, on transporte sur ces gouttes de la liqueur en essai contenant le sulfure, à mesure qu'on ajoute par petites portions le sulfure et en prenant soin de s'arrêter, alors que la coloration noire de ces gouttes accusera du sulfure libre en excès, qui, par conséquent, aura expulsé tout le zinc.

Au lieu de l'assiette, on se sert quelquefois d'une bande de carton mince, recouvert de carbonate de plomb ou céruse : c'est le papier-porcelaine, qui sert à fabriquer les cartes de visite glacées ; toutefois, il faut bien s'assurer que les cartons, achetés sous le nom de cartes de visite ou pour photographies, contiennent réellement du plomb, car on en fabrique beaucoup au blanc de zinc : il convient donc d'en faire un essai préalable avec un peu de sulfure. Il est nécessaire aussi, pour l'exactitude des essais, que l'on s'arrête toujours à la même teinte brune sur l'assiette ou le carton, et qu'elle ait toujours la même intensité : on se guide généralement sur la nuance noire, donnée par 1 centimètre cube de la liqueur normale de sulfure de sodium et on la reproduit dans tous les essais ; on diminue alors 1 centimètre cube du volume employé pour chaque essai, parce qu'on suppose que ce centimètre, destiné à produire la nuance noire, est en excès.

112. La liqueur normale de sodium sulfuré est disposée dans une petite colonne en cristal verticale fixée à un support : le tube est gradué en dixièmes de centimètre cube sur toute sa longueur : la pointe est garnie d'un petit tube de caoutchouc fermé par une pince en fer, en cuivre ou en bois à ressort, qui permet l'écoulement du liquide ou son arrêt à volonté.

La liqueur normale de sulfure est titrée facilement, à l'aide de la liqueur normale de zinc. Supposons, par exemple, que pour arriver à la teinte noire les 500 centimètres cubes de zinc, contenant 20 centigrammes de métal, aient exigé 30 centimètres cubes de la solution normale de sulfure : le titre de la liqueur sulfureuse sera de $\frac{0,20}{30} = 6,6$ milligrammes de zinc par chaque centimètre cube.

Pour faire un essai quelconque de matières zingueuses, on pèse 1 gramme de matières (la moitié seulement si la matière est très riche). On l'attaque dans un petit matras en verre, avec 30 centimètres cubes d'eau régale $\left(\frac{1}{3}\text{ acide nitrique, }\frac{2}{3}\text{ acide chlorhydrique}\right)$.

On ajoute quelques gouttes de brome, et on précipite par 60 centimètres cubes d'ammoniaque et 10 centimètres cubes de carbonate d'ammoniaque. On chauffe sur un bain de sable pendant deux ou trois heures ; on filtre la liqueur, et c'est celle-là que l'on titre alors au sulfure de sodium.

Supposons, par exemple, qu'on ait employé, pour arriver à la teinte noire, 27 centimètres cubes de la liqueur normale de sulfure de sodium. La quantité de zinc révélée par l'essai volumétrique serait, d'après le titre de la liqueur normale de zinc ci-dessus trouvé, de 26 [1] fois 6,6 milligrammes de zinc = 171,6 mil. sur 1000 milligrammes ou 1 gramme de matière : celle-ci contiendrait donc : 17,16 pour 100 de zinc métallique.

Pour les calamines ordinaires (carbonate de zinc naturel) siliceuses, pour les calamines électriques (silicate de zinc), la silice gélatineuse de l'attaque par l'eau régale empêcherait l'essai ; il faut, dans ce cas, ne pas oublier d'évaporer à siccité, afin de rendre la silice insoluble.

On fait généralement 8 ou 10 essais à la fois dans des matras numérotés, et d'habitude chaque essai est double, pour faciliter le contrôle (voir pour de plus amples détails la Métallurgie de zinc).

§ 2. ESSAIS CHIMIQUES POUR ANALYSER LES ALLIAGES D'ARGENT, PLOMB ET ZINC.

I. *Analyse et essais des alliages ternaires (argent, plomb et zinc).*

113. Nous abordons maintenant la question d'analyse de matières contenant à la fois : argent, plomb et zinc. Quand les matières sont minérales, en faisant un essai pour plomb argentifère au creuset et un essai pour zinc par voie humide ou encore les deux essais par voie humide, on se rend facilement compte de l'association des trois métaux.

Il y a cependant trois sortes de ces produits, fréquents dans les usines de désargentation, qui méritent une attention spéciale ; ce sont :

1° Les *scories* plombo-zingueuses, provenant des fours de réduction ou des fours à manche, dans lesquels on traite les déchets, tels que crasses noires, crasses d'affinage, litharges, fonds de coupelle, etc.

2° Des *crasse semi-métalliques* d'affinage de plomb, de nettoyages de coupelles, de premières litharges antimonieuses, cuivreuses et zingueuses.

3° Des *fonds de coupelle*, c'est-à-dire des débris de coupelles d'os, imprégnées de litharges et infusibles au four à réverbère.

1° En ce qui concerne les scories, on peut, en suivant les indications que nous

1. 1 centimètre cube déduit pour la teinte noire.

avons faites, les traiter par voie sèche au creuset, avec du charbon en excès, pour plomb; et pour zinc, par essai volumétrique; l'essai par voie humide pour plomb est beaucoup plus sûr, car les pertes à l'essai au creuset pourraient être supérieures au plomb contenu dans la scorie surtout s'il y a beaucoup de zinc.

Quant à l'essai volumétrique pour zinc, il exige la précaution indiquée (112), c'est-à-dire l'évaporation à siccité, pour rendre la silice insoluble, et il devient alors préférable de le doser, à l'état d'oxyde par le sulfhydrate d'ammoniaque. Nous préférons à tous ces procédés l'essai unique décrit ci-après (115).

2° En ce qui concerne les crasses semi-métalliques d'affinage, etc., matières très complexes, elles rentrent dans la catégorie des alliages ternaires *complexes*, dont il sera question dans ce paragraphe même, ci-après.

3° Enfin, relativement à l'essai des fonds de coupelle, ici encore le creuset et la scorification donnent des résultats assez incomplets. L'essai par l'acide chlorhydrique et le zinc réussit facilement et est très exact. L'essai unique décrit ci-après (115) leur convient également.

114. Les alliages triples de plomb argentifère et zinc, plus ou moins impurs, méritent maintenant toute notre attention; quand ces métaux sont intimement alliés entre eux, ils deviennent importants pour le désargenteur, soit que le zinc soit allié au plomb argentifère dans le saumon brut qui vient de la fonderie, soit qu'il s'agisse des nombreuses matières zinco-plombeuses provenant de la désargentation par les méthodes du zinc, soit enfin qu'il s'agisse de découvrir des traces de zinc dans le plomb marchand allant au marché: le directeur d'une usine a besoin de se rendre un compte exact du degré de pureté en zinc des plombs qu'il livre au commerce.

Nous distinguerons deux cas: *A*, la matière est fort riche en zinc; *B*, la matière est très pauvre en zinc.

A. Dans le premier cas, lorsque la matière est très zingueuse, ce qui correspond à presque tous les produits de la désargentation par le zinc (crasses riches ou alliage ternaire, écumes provenant du nettoyage des plombs zingueux, plombs de liquation, chlorures de plomb zincifères, scories, etc.), on attaque 1 gramme de la matière par 50 à 60 grammes d'acide nitrique pur: on précipite le plomb à l'état de sulfate par l'acide sulfurique, versé vers la fin goutte à goutte, de façon à ne pas dépasser trop le point qui correspond à l'expulsion totale du plomb. Après filtration et réunion des eaux de lavage au sulfate de zinc restant, on évapore sec et on recueille le sulfate de zinc semi-cristallisé ou amorphe. Les deux résidus (sulfate de plomb et sulfate de zinc), sont pesés séparément; 1 gramme de sulfate de zinc correspond à 42,149 pour 100 de zinc métallique. Nous avons indiqué (105) 68,291 pour 100 de plomb métallique dans le sulfate. Le chiffre de dosage du zinc à l'état de sulfate n'est qu'approximatif: il vaut mieux, si l'on a besoin d'une rigoureuse exactitude, transformer par calcination dans un creuset le sulfate en oxyde de zinc. Nous avons dit (109) que 1 gramme d'oxyde de zinc correspond à 80,247 pour 100 de zinc métallique.

En procédant de cette manière, on néglige l'argent qui, dans certains produits très riches de la désargentation par le zinc, représente fréquemment une propor-

tion importante du poids. Or il est très difficile de coupeller la matière à cause du zinc, et dans l'essai qu'on ferait par voie humide, par la méthode de Gay-Lussac, on ne trouverait rien ou presque rien comme argent; car le plomb abondant dans l'essai se précipite à l'état de chlorure et trouble l'examen caractéristique du nuage très faible de chlorure d'argent.

D'ailleurs — on le sait — même pour d'assez fortes teneurs en argent décelées par la coupelle, on ne trouve aucun résultat par le moyen des liqueurs décimes salées (80).

Lorsque le plomb zingueux argentifère atteint 1/2 pour 100 de zinc, il est très difficile d'obtenir le *découvert* à la coupelle : il se forme un bourrelet d'oxyde blanc, qui se termine en cupule, recouvre le bain et empêche celui-ci de continuer à s'oxyder. Lorsque les proportions de zinc croissent au delà de 2 1/2 pour 100, la cupule d'oxyde de zinc atteint presque à la voûte du moufle et la coupellation est à peu près impossible, à moins de jeter bas, avec le crochet, hors de la coupelle, l'oxyde de zinc, au risque d'emporter une partie du plomb sous-jacent, ou à moins d'opérer, d'après les explications de la note ci-dessous, si l'on ne désire pas une exactitude considérable[1].

115. Pour sortir de toutes ces difficultés, le mieux est de dissoudre la matière ou l'alliage dans l'acide nitrique : quoique le nitrate de plomb se dépose en partie en petits cristaux, le rendement total en plomb, argent et zinc s'obtient à l'aide d'une baguette de zinc pur, pesée d'avance. L'argent se trouve tout entier avec le plomb spongieux précipité, lequel, pesé et coupellé, comme il a été dit (100), donnera la proportion contenue de plomb et d'argent, en pesant avant et après la coupelle.

1. Nous avons été conduit dans les usines à coupeller quand même des plombs zinco-argentifères riches en zinc, en découvrant avec le crochet la couche d'oxyde de zinc, à mesure de sa formation et en évitant, bien entendu, les chutes d'oxyde à côté de la coupelle. En retirant la coupelle du feu, on recueille et pèse l'oxyde formé; on contrôle, en calculant le poids de zinc de l'oxyde (0,802 de ZnO), par le poids du plomb qui reste sur la coupelle : celui-ci, ajouté au zinc métallique de l'oxyde, doit reproduire le poids primitif de l'essai. Cela arrive, en prenant quelque soin, à quelques millièmes près, et on remet ensuite au feu, sur une nouvelle coupelle, le plomb qui, alors débarrassé de zinc, coupelle facilement et donne la quantité d'argent correspondante. Il faut prendre une coupelle très grande et la placer sur un scorificatoire neuf, qui recevra l'oxyde qui pourrait tomber. L'oxyde de zinc se tient assez rigide pour le recueillir d'une pièce ; il peut être obtenu sans retenir de litharge, si l'on n'attend point pour le cueillir au moment où la litharge va se figer. Nous avons indiqué [(20) et (26)] qu'il n'y a point de crainte à avoir comme perte d'argent, par la déflagration du zinc, qui brûle assez vivement dans la coupelle et ne donne d'ailleurs aucune trace d'argent dans les flocons d'oxyde. Dans les ateliers de désargentation, où l'on est presque toujours pressé, pour ne pas faire attendre le travail, de déterminer les quantités d'argent et de zinc contenues dans un produit, et où par conséquent le temps manque pour faire des essais par voie humide un peu longs, on peut user du moyen que je viens de décrire très expéditif, mais seulement approximatif.

			Centigr.
Avec 1/2 % = 0,005	de zinc dans le plomb à coupeller,	on trouve une croûte pesant	6,25 de ZnO;
1 % = 0,010	—	—	12,50
1 1/2 % = 0,015	—	—	18,75
2 % = 0,020	—	—	25,00
2 1/2 % = 0,025	—	—	31,25
5 % = 0,050	—	—	62,50
6 % = 0,060	—	—	75,00
6 1/2 % = 0,065	—	—	81,25

Jusqu'à ce titre on peut, par la coupelle, doser approximativement le zinc d'un plomb zingueux.

Le zinc est dosé par la différence entre le zinc trouvé et le zinc employé comme réactif ; il peut être déterminé à l'état d'oxyde par le sulfure, précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque et transformé en oxyde ; il peut aussi être dosé volumétriquement.

116. Lorsqu'on agit sur des *chlorures* de plomb zinco-argentifères, on ne peut plus prendre comme base le poids de la matière essayée, pour en déduire par différence le poids du zinc. La coupellation de la matière est absolument impossible, car le chlorure de plomb empâte la coupelle et l'argent se volatiliserait facilement à l'état de chlorure. Parmi tous les procédés d'analyse qu'on peut employer pour déterminer dans ce cas le plomb, l'argent et le zinc, il n'en est point de plus simple encore que celui ci-dessus décrit, à l'aide de la baguette de zinc ; mais il faut, avant d'opérer, doser le chlore de la liqueur nitrique (l'acide nitrique employé doit être très pur), en ajoutant un poids donné de nitrate d'argent. Le poids de l'argent ainsi introduit devra être déduit de celui qui se trouvera dans le plomb spongieux coupellé. La liqueur de nitrate d'argent auxiliaire aura dû être essayée par le procédé Gay-Lussac, et le rendement contrôlé par le poids du chlorure d'argent violet obtenu : 1 gramme de ce chlorure d'argent correspond à 75,271 pour 100 d'argent métallique et par conséquent à 24,729 de chlore.

Nous croyons devoir citer ici un exemple numérique, pour plus de clarté. Soient 10 grammes d'alliage *plombo-zinco-argentifère chloruré* à analyser. Nous attaquons cette matière par 50 grammes d'acide nitrique pur. Le précipité de chlorure de plomb et d'argent, s'il se forme, très léger du reste, demeure négligé au fond de la capsule. On a préparé d'un autre côté une dissolution de nitrate d'argent au millième, c'est-à-dire qu'un centimètre cube de cette liqueur contient 1 milligramme d'argent. On en met jusqu'à disparition du nuage, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il y ait sécurité que tout le chlore est précipité à l'état de chlorure d'argent. On note le nombre de centimètres cubes, et on filtre le précipité de chlorure d'argent qui contiendra un peu de chlorure de plomb[1]. Supposons qu'on ait employé 17 centimètres cubes de liqueur décime d'argent ; ce sont donc 17 milligrammes d'argent étranger pris. Supposons également que le précipité de chlorure d'argent, pesé, donne un poids de $ClAg = 32$ centigrammes. La quantité de chlore de l'essai est donc : $0{,}32 \times 0{,}247 = 0^{gr}{,}79$ et l'argent extrait : $0{,}32 \times 0{,}753 = 0^{gr}{,}241$. Retranchant les 17 milligrammes introduits, il y a un premier lot d'argent contenu dans l'essai sur 10 grammes de matière de :

$$241 - 17 = 224 \text{ milligrammes d'argent.}$$

La liqueur, traitée par une baguette de zinc pesant $15^{gr}{,}375$ par exemple, fournit, après la précipitation totale du plomb et de l'argent à l'état de plomb spongieux argentifère, un poids que nous supposons de $5^{gr}{,}720$, avant la coupelle et, par la coupellation, un bouton d'argent de 52 milligrammes ($0^{gr}{,}052$).

La baguette de zinc séchée ne pèse plus que $13^{gr}{,}552$. Le zinc employé par la précipitation, indépendant de celui contenu dans l'essai, est de $15^{gr}{,}375 - 13^{gr}{,}552$

1. On peut redissoudre le précipité par l'ammoniaque, qui enlève tout le chlorure d'argent, si cela est nécessaire.

$= 1^{gr},821$. En dosant le zinc par différence, l'essai, sur les 10 grammes, donne donc les chiffres suivants :

		Grammes.
Chlore :		0,790
Argent : $0^{gr},224$ à l'état de chlorure. . . .		
$0^{gr},052$ provenant de la coupelle. .	}	0,276
Plomb (avant la coupellation). . . $5^{gr},720$		
Moins le poids du bouton. . $0^{gr},052$	}	5,668
Zinc (par différence).		3,266
		10,000

Pour contrôle, en dosant le zinc dissous, on devra trouver, par voie humide $5^{gr},034$ de métal. En déduisant de ce chiffre la quantité employée pour précipiter le plomb, il restera $5^{gr},034 - 1^{gr},821 = 3^{gr},213$. Il y a une différence de 52 centigrammes (qui est le poids du bouton d'argent de la coupelle), sur le chiffre de l'essai ($3^{gr},266$).

On notera que la quantité de zinc, employée pour précipiter $5^{gr},668$ de plomb, a été de $1^{gr},821$, c'est-à-dire près du tiers du poids du plomb. La quantité théorique serait de 31,83 pour 100 [1].

Si le précipité de chlorure d'argent contient du plomb, il faudra, si on n'a point traité par l'ammoniaque pour redissoudre le chlorure d'argent, après pesage, précipiter par le zinc, déterminer son poids avant la coupelle et retrancher l'argent coupellé, qui devra être de 17 milligrammes, si l'essai a été bien conduit.

Au lieu de se servir de nitrate d'argent, on peut se servir de l'acétate de plomb, si la quantité de chlore contenu est assez importante. Le sucre de plomb précipite le chlore à l'état de chlorure de plomb : on néglige le précipité qui, ajouté à celui qui se fait naturellement par la simple attaque de l'acide nitrique, est détruit en même temps que le nitrate de plomb resté dans la liqueur, par la réaction de la baguette de zinc métallique.

Le plomb de la liqueur d'acétate, — qu'on a eu soin de titrer pour plomb préalablement —, est retranché du plomb final obtenu. En tenant compte, comme dans le cas précédent, de la quantité de zinc enlevée au poids de la baguette, on dosera le zinc total, qui sera diminué de cette quantité.

On a l'habitude de contrôler les résultats par deux essais, faits parallèlement, en se servant, pour l'un, du nitrate d'argent et pour l'autre, de l'acétate de plomb.

117. B. Lorsque la matière est pauvre en zinc [2], c'est-à-dire, si celui-ci ne

1. L'équivalent du zinc est 32,5 ; celui du plomb 103,46 ; le rapport $\frac{103,46}{32,50} = 31,83$; un peu moins du tiers : en grand dans les usines, il faut compter sur une dépense courante du tiers du poids du plomb.

2. Il est assez aisé de reconnaître si le plomb ne contient que peu de zinc (0,75 pour 100) : à la coupelle, par le bourrelet de blanc de zinc ; par une refonte et un coulage dans une cuiller de fer (ou une petite lingotière également en fer). Tant que le plomb contient du zinc, il fait la feuille ou la queue. Si le zinc présent est en faible quantité, au moment où le plomb va se figer, il se forme une petite auréole à aspect cristallin, d'un éclat beaucoup plus blanc que le reste de la matière, au point même où la solidification totale s'achève. Quand le zinc est dans le plomb à plus de 0,25 pour 100, la surface présente déjà une cristallisation cloisonnée et enchevêtrée très caractéristique ; le dessin est celui de cellules pentagonales, analogues à celles des pains de cire des ruches d'abeilles.

dépasse pas 0,34 pour 100, on peut encore opérer à la coupelle, comme il a été dit dans la note (114), page 80. Si la teneur est inférieure à ce type, il est indispensable de doser très exactement, soit par la méthode volumétrique, soit par le procédé que nous venons de décrire. Si l'argent contenu dans l'alliage est en très petite quantité, comme cela arrive, par exemple, pour les plombs zingueux désargentés avant leur affinage définitif et pour les plombs provenant de la désargentation du zinc ayant subi cet affinage et qui doivent être livrés au marché, il faut attaquer 200 à 300 grammes de matière par l'acide nitrique, précipiter tout le plomb par le zinc pesé d'avance, réduire à un moindre poids le plomb obtenu au moyen d'une scorification avec du nitre (23), et coupeller : le bouton d'argent trouvé devra être, bien entendu, réparti sur le poids primitif (200 ou 300 grammes).

II. *Analyses et essais des alliages ternaires complexes.*

118. La question des alliages ternaires d'argent, de plomb et zinc n'est pas toujours aussi simple. Il est fréquent, dans la désargentation par le zinc, appliquée à des plombs impurs et traités avec du zinc impur, de trouver dans les produits du fer, de l'antimoine, du cuivre, de l'or, du mercure, du platine, de l'étain, de l'arsenic, du bismuth, du nikel, du cobalt, etc.

En donnant le nom d'*alliage ternaire* à l'alliage argent, plomb et zinc, nous diviserons ces alliages complexes en deux classes :

A. Alliages ternaires complexes *courants*, c'est-à-dire contenant du fer, de l'antimoine, de l'arsenic, du cuivre, isolément, deux à deux, ou tous réunis ;

B. Alliages ternaires complexes *rares*, c'est-à-dire contenant de l'or, du platine du mercure, de l'étain, du bismuth, etc., *isolément*, *deux à deux*, trois à trois ou tous réunis.

119. A. Alliages ternaires complexes courants [(Pb,Zn,Ag),Fe,Sb,As,Cu].

a. Quand l'alliage *plombo-zinco argentifère* contient du *fer*, il faut, après avoir ajouté le nitrate d'argent ou l'acétate de plomb indiqués (116) et obtenu le précipité par le zinc, traiter par l'ammoniaque, la liqueur ayant été ramenée préalablement au maximum d'oxydation du fer (réduit à l'état de nitrate de protoxyde par le zinc), à l'aide d'une addition de quelques gouttes d'acide nitrique et de l'ébullition, ou de quelques bulles de chlore gazeux; l'ammoniaque en excès redissout tout le zinc et laisse l'oxyde de fer.

Le zinc est dosé volumétriquement par le sulfure de sodium (110).

On filtre, lave, incinère et pèse le peroxyde de fer obtenu : 1 gramme de peroxyde de fer contient 0,70 de fer métallique.

120. *b.* Lorsque l'alliage en question contient en outre de l'*antimoine*, l'*arsenic* est presque toujours présent : on les recherche, avant de précipiter le plomb par le zinc métallique dans la liqueur nitrique. Il faut distinguer deux cas pour l'antimoine.

α) *Si l'alliage est chloruré*, le dépôt de chlorure de plomb et d'argent, qu'on pouvait négliger, contient maintenant une portion de l'antimoine, à l'état d'oxyde

d'antimoine ou acide antimonique (Sb^2O^5) mélangé. Il faut ajouter de l'eau froide qui trouble et précipite : on met ce précipité à part. La liqueur nitrique, traitée par l'acide sulfurique, fournit le plomb à l'état de sulfate : le reste de l'argent est perdu dans la liqueur. Après filtration, on introduit un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite en rouge orangé caractéristique le reste de l'antimoine à l'état de sulfure, qu'il faut bien laver et sécher : 1 gramme de sulfure d'antimoine tient 0,714 de métal.

Le sulfate de plomb, précipité par l'acide sulfurique, peut être dosé à cet état, après bon lavage et fournira une partie du plomb contenu dans l'essai.

Le précipité de chlorure d'argent, de chlorure de plomb et d'oxyde d'antimoine, mis de côté, est traité, à son tour, par l'acide acétique et quelques gouttes d'acide nitrique, qui attaque seulement le plomb, à l'aide de la chaleur ; on peut peser le résidu insoluble de l'attaque comme oxyde d'antimoine (ou acide antimonieux) : 1 gramme de cet oxyde d'antimoine correspond à 0,833 de métal. On réunit les deux lots d'antimoine, celui du sulfure et celui de l'oxyde en un seul : le titre en antimoine n'est pas d'une exactitude rigoureuse.

β) Si l'alliage ne *contient pas de chlorure*, l'oxyde d'antimoine est précipité partiellement par l'eau froide, on filtre et on le dose complètement par l'hydrogène sulfuré : ce réactif donne un précipité rouge orangé.

γ) Si l'alliage contient, en outre de l'antimoine, de l'*arsenic*, dans les deux cas α et β, le précipité de sulfure d'antimoine par l'hydrogène sulfuré sera accompagné de sulfure d'arsenic, d'un jaune vif. Ce précipité est retraité par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui doit les redissoudre complètement ; en les précipitant à nouveau avec un peu de soufre mélangé, par un excès d'acide chlorhydrique, puis reprenant par l'ammoniaque, on dissout le sulfure d'arsenic seul. On le précipite de nouveau pour l'acide chlorhydrique à l'état de sulfure d'arsenic, et on le pèse sec : 1^{gr} de sulfure correspond à $0^{gr},609$ d'arsenic.

Dans tout ce qui suivra, nous ne nous occuperons plus de l'arsenic ; lorsqu'il se trouvera dans les alliages, il se réunira forcément à l'antimoine qu'il accompagne dans les réactions chimiques employées. On séparera les deux métaux, comme il vient d'être dit.

121. *c*. Lorsque, outre le fer, l'antimoine et l'arsenic l'alliage ternaire contient du *cuivre*, il faut encore distinguer deux cas :

α) *Si l'alliage est chloruré*, on procédera comme ci-dessus (120 α). Le précipité d'antimoine par l'hydrogène sulfuré sera mêlé de sulfure de cuivre, que l'on mettra à part, sèchera et pèsera. Le reste de l'analyse continue comme il a été dit. Le précipité mis de côté est traité par l'acide nitrique, ou mieux par l'acide acétique, avec quelques gouttes d'acide nitrique : l'oxyde d'antimoine reste insoluble, est filtré et dosé. Le nitrate (ou acétate) de cuivre formé est dosé, en précipitant par le zinc métallique et fondant le cuivre dans un scorificatoire avec de la soude ou de la potasse caustique. Lorsqu'on veut une grande exactitude, il faut doser le cuivre dans la liqueur nitrique ou acétique à l'état d'oxyde noir, en précipitant par une solution de potasse concentrée et en faisant bouillir. Le précipité, lavé, filtré et éché contient pour 1 gramme d'oxyde de cuivre : 0,888 de cuivre métallique.

122. On peut encore prendre une autre voie, s'il n'y a point d'antimoine. On conduit l'analyse comme au paragraphe 119, en précipitant, avant l'emploi de l'ammoniaque, par la baguette de zinc, qui fournit le plomb argentifère et le cuivre à l'état spongieux ou de cément réunis. Reprenant ce précipité par l'acide sulfurique, le plomb reste insoluble à l'état de sulfate qui est dosé; le cuivre, dissous à l'état de sulfate, est précipité, ainsi qu'il a été dit, par la solution de potasse caustique ou par le zinc métallique : le fer est précipité par l'ammoniaque et le zinc dosé volumétriquement.

123. β) *Si l'alliage à analyser n'est pas chloruré*, l'attaque par l'acide nitrique laisse l'oxyde d'antimoine insoluble : il convient après filtration, d'étendre la liqueur d'eau distillée chaude, afin de bien dissoudre le nitrate de plomb, qui quelquefois se dépose. Le précipité filtré est dosé. La liqueur plomb, cuivre, zinc, fer est traitée comme il a été indiqué (121 et 122).

On supprime l'hydrogène sulfuré, s'il n'y a pas d'antimoine, et l'on n'emploie que l'acide sulfurique, qui précipite le plomb à l'état de sulfate et retient le cuivre et le zinc ; la liqueur verte est reprise par l'ammoniaque, qui retient encore ces deux métaux, mais précipite le fer ; puis, après filtration, la liqueur bleu céleste est traitée par la potasse, après neutralisation de l'ammoniaque par un acide. Après avoir séparé le cuivre à l'état d'oxyde, on précipite le zinc à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque et on le dose à l'état d'oxyde (109). S'il y a de l'antimoine, on use de l'hydrogène sulfuré ; avant la précipitation du fer par l'ammoniaque, on précipite le plomb et le cuivre par une baguette de zinc pesée d'avance, et on sépare par l'acide sulfurique. Le fer est dosé ensuite par l'ammoniaque, après l'avoir ramené au maximum, et enfin on détermine le zinc volumétriquement, ou bien en le précipitant par le sulfhydrate d'ammoniaque pour le doser également à l'état d'oxyde (109).

Le cuivre peut se doser comme le zinc volumétriquement. Il y a plusieurs procédés. Nous nous contentons d'indiquer celui qui est fondé sur la décoloration de la liqueur bleue ammoniacale de cuivre par le cyanure de potassium : c'est le procédé Parkes; nous renvoyons pour d'autres méthodes au Complément à la Métallurgie du cuivre.

Voici comment on opère. On prend 2 grammes de la matière, qu'on dissout dans l'acide nitrique étendu ; on chauffe; on verse un excès d'ammoniaque, qui précipite le plomb, redissout le zinc et le cuivre. On laisse refroidir et, à l'aide d'une pipette verticale graduée en centimètres cubes et fractions, on verse peu à peu une dissolution titrée de cyanure de potassium, jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu et soit remplacée par une faible teinte lilas : le cuivre est alors éliminé et le nombre de centimètres cubes employés de la liqueur titrée permet de calculer le cuivre contenu. Voici comment. La liqueur titrée de cyanure s'obtient, en dissolvant 100 grammes de cyanure de potassium ordinaire dans 1^{gr},218 d'eau ; de sorte que 50 centimètres cubes équivaudront environ à 50 centigrammes de cuivre ou 1 centimètre cube à 1 centigramme. Pour la titrer exactement, on pèse 2 grammes de cuivre pur, obtenu par dépôt galvanique. On fera les mêmes opérations que sur la matière ci-dessus. On trouve, par exemple, que 220 centimètres cubes de la pipette sont nécessaires pour obtenir la teinte lilas ; le titre de la liqueur sera

donc : 220 divisions, pour 200 centigrammes de cuivre ou ou 1,1 division pour 1 centigramme de cuivre.

Si donc, par exemple, la matière à essayer pour cuivre exige : 15 degrés ou divisions de la liqueur titrée, pour la décoloration, la matière contiendra : $0,99 \times 15 = 14,84$ centigrammes de cuivre, ou 7,22 pour 100.

124. Il faut placer ici une observation très importante. Dans toutes ces méthodes d'analyse, l'argent est absolument sacrifié, à cause de sa faible teneur, difficile, pour ne pas dire impossible, à déterminer par voie humide. Un essai pour argent à la coupelle devient le complément indispensable d'une analyse, qui a permis de doser les autres métaux. Or on ne peut coupeller l'alliage ternaire cuprifère, si le zinc dépasse une certaine proportion : l'antimoine, l'arsenic et le fer gênent la coupellation; mais, comme ils s'oxydent, dès que le bain se découvre, et disparaissent sur les bords ou dans les os du vase, on n'a point à s'en préoccuper. L'alliage de cuivre, argent et plomb, supposé débarrassé de zinc, est lui-même peu commode à coupeller ; mais lorsque le cuivre, l'argent et le plomb sont dans des proportions définies, les litharges, quoique cuivreuses, s'imbibent dans la coupelle, et on arrive au bouton d'argent. Comme, d'autre part, on a, par une analyse, déterminé les proportions exactes de cuivre et de plomb de la matière à essayer, on est toujours maître de faire varier, dans l'alliage plombo-cuivreux argentifère à coupeller, les proportions de plomb nécessaires, pour passer aisément le cuivre dans les os de la coupelle.

La difficulté est donc de se débarrasser du zinc. On peut expulser le zinc en opérant conformément à la note (114) et recueillant l'oxyde de zinc qu'on fait tomber en partie dans le scorificatoire ; mais il est préférable et plus exact d'opérer comme suit. On pèse 25 grammes de l'alliage ternaire cuivreux, qu'on dissout dans l'acide nitrique et on précipite par le zinc métallique le cuivre, le plomb et l'argent ; car ce dernier est totalement entraîné avec le plomb. Le précipité, bien lavé, est fondu dans un creuset ou dans un scorificatoire, avec de la potasse caustique, du charbon en poudre et du borax. Le paillon fourni par la fonte contient le cuivre, le plomb et tout l'argent. C'est ce paillon qu'il s'agit de coupeller.

125. La présence du cuivre dans l'argent ou de l'argent dans le cuivre, donne lieu à une série d'alliages, qu'il est important de savoir parfaitement essayer. Ils constituent la bijouterie d'argent, les monnaies ; on retrouve encore le cuivre dans les alliages que nous avons nommés (93), savoir : la soudure d'argent, celle d'or, les médailles d'argent, le doré, etc. Avant la découverte du procédé Gay-Lussac par voie humide, il n'y avait point d'autre moyen d'essayer les matières contenant cuivre et argent que la coupelle, en les mélangeant à des doses suffisantes de plomb. Cette manière d'opérer, quoique donnant lieu à des pertes de titres, variables avec les titres d'argent et avec leur contenu en cuivre, est toutefois arrivée à un degré suffisant d'exactitude, parce qu'on peut pratiquer sur le rendement brut de la coupelle des corrections de titres soigneusement établies : quand l'argent est dominant, le procédé Gay-Lussac s'applique du reste.

126. Les matières d'argent cuprifères, dans lesquelles le cuivre n'arrive pas à

plus de la moitié du poids, passent facilement à la coupelle, quand on leur ajoute, pour 1 gramme d'alliage, 16 à 17 grammes de plomb. Le feu du four à mouffle est maintenu un peu plus haut que quand il n'y a pas de cuivre, l'essai se figeant plus facilement. La question de chauffage est donc la seule préoccupation spéciale à ce genre de travail.

127. Quand l'alliage tient moins de 50 pour 100 de cuivre, les quantités de plomb ajoutées sont moindres; elles sont indiquées, pour 1 gramme d'alliage de cuivre et argent, dans le tableau suivant.

(A)

PLOMB	TITRES EN ARGENT
14 grammes pour un	titre de 600 millièmes
12 gr.	700 m.
10 gr.	800 m.
7 gr.	900 m.
3 gr.	950 m.
0gr,50	1000 m.

Remarquons, en passant, que la dernière ligne du tableau indique que l'argent seul, c'est-à-dire sans cuivre, ne requiert que la moitié de son poids pour passer aisément à la coupelle.

Quand l'alliage contient déjà une certaine proportion de plomb, on peut la déduire du quantum indiqué dans la première colonne du tableau.

La bijouterie d'argent à 900 millièmes donne, avec ces proportions de plomb, le titre assez exact, si la prise d'essai se fait sur 1 gramme, et en général, avec cette unité de poids, le nombre de milligrammes que pèse le *bouton de retour* d'argent indiquera le titre de l'alliage en millièmes. Un bouton pesant 850 milligrammes représente un alliage à 850 millièmes. Ce bouton n'est du reste pas de l'argent pur : il contient toujours des traces de cuivre et de plomb. En comparant les résultats de la coupellation avec ceux de la voie humide par le procédé de Gay-Lussac, ou ceux d'alliages faits à proportions exactes connues, on est arrivé à former un tableau de compensation, pour l'essai des matières d'argent. Voici ce tableau :

(B)

TITRES trouvés par la coupellation	PERTES ou quantités à ajouter aux titres trouvés à la coupelle	TITRES EXACTS
998,97	1,03	1000
947,50	2,50	950
896,00	4,00	900
845,85	4,15	850
795,70	4,30	800
745,48	4,52	750
695,25	4,75	700
645,29	4,71	650
595,32	4,68	600
545,32	4,68	550
495,32	4,68	500
396,05	3,95	400
297,40	2,60	300
197,47	2,53	200
99,12	0,88	100

128. On se trouve parfois embarrassé de déterminer *a priori* la quantité de cuivre contenue dans l'alliage du bijou, de la monnaie, de la médaille, de la soudure (argent, or), de l'alliage plombo-cuivreux-argentifère, etc. à coupeller. Cependant, en général, les titres de monnaies, médailles et argenterie, à moins de fraude, correspondent aux timbres du contrôle ou marques des bureaux de garantie. Les monnaies au-dessus de la pièce de 2 francs sont à 900 millièmes; celles au-dessous, à 835 millièmes; les médailles sont à 950 millièmes; l'argenterie au premier titre est également à 950 millièmes, avec une tolérance en moins de 5 millièmes; l'argenterie au second titre est à 800 millièmes, avec une tolérance en moins de 5 millièmes. Certaines crasses riches de la désargentation par le zinc, contenant le plomb, le zinc et l'argent (alliage ternaire), retiennent souvent une proportion assez forte de cuivre, provenant des plombs bruts cuivreux soumis au traitement.

Pour savoir exactement quelle est la quantité de plomb à ajouter, dans ces divers cas, pour coupeller un alliage d'argent, dont la teneur en cuivre est inconnue, on pèse 10 centigrammes de l'alliage et 1 gramme de plomb (ou 2 grammes, dans le cas où le cuivre est très apparent, ce qui est annoncé par la couleur rougeâtre de l'alliage).

On fait une coupellation préalable de ces 10 centigrammes; le bouton pesé représente, à 2 centièmes près, le titre de l'alliage en argent : sur ce rendement on peut alors déterminer, d'après le tableau précédent (A), la quantité exacte de plomb à ajouter pour l'essai définitif de 1 gramme d'alliage, et corriger le titre à l'aide du tableau (B).

129. On a soin de coupeller toujours en présence de *témoins*, lorsqu'on a des alliages dont il est indispensable de déterminer le titre exact. On appelle ainsi des

alliages préparés d'avance avec de l'argent à 1000 millièmes et à diverses teneurs en cuivre, échelonnées d'après une loi progressive.

Prenons un exemple : si l'essai préalable a donné un titre de 832 millièmes : à 2 centièmes près, le titre sera de 834. Il faut donc à 1 gramme d'alliage, d'après le tableau (A), ajouter 11 grammes de plomb. Si l'essai définitif, ainsi que le témoin, fournissent un titre commun de 835, par exemple, la correction du titre réel se fera à l'aide de la table de compensation (B).

Cette correction est, dans ce cas, de 4,27, et le titre réel de $835 + 4,27 = 839,27$, en prenant la moyenne des pertes correspondantes à 795,70 et 845,95.

130. L'essai par le procédé de Gay-Lussac, si le cuivre n'est pas trop abondant (50 pour 100), est toujours suffisamment exact et peut remplacer la coupelle. C'est ce qui se fait généralement maintenant. Toutes les fois que les matières à essayer sont des matières d'argent, c'est-à-dire ne contenant qu'en sous-ordre des corps étrangers, le procédé Gay-Lussac est excellent, pourvu qu'on prenne les précautions que nous allons indiquer, ci-après (B, 131), lorsque ces corps étrangers sont du mercure, du soufre, du palladium, du platine, etc.

131. B. Alliages ternaires complexes rares [(Pb,Zn,Ag),Au,Pt,Pd,Hg,Sn,Bi].

a. Quand l'alliage zinco-argentifère contient de l'*or*, il suffit de le traiter comme s'il n'existait pas, c'est-à-dire qu'en traitant la matière pour argent à la coupelle, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, l'or se trouve avec lui. Par le *départ*, qui consiste à séparer l'argent et l'or, on dosera les deux métaux.

132. *b.* Mêmes réflexions et mêmes opérations pour le *platine et le palladium*, qui se trouvent également par la coupelle dans l'argent.

133. Mais pour que cette opération réussisse bien, il faut que l'or soit *inquarté*, c'est-à-dire que l'or doit être à l'argent dans l'alliage à coupeller, dans le rapport de 1 d'or pour 3 d'argent : cette opération préliminaire, qui consiste à ajouter à l'alliage l'argent nécessaire pour produire ce rapport, s'appelle l'*inquartation*.

Il faut donc savoir d'avance le titre très approximatif de l'or. On l'*approxime*, au moyen de la pierre de touche, ou en passant à la coupelle 10 centigrammes de l'alliage avec 30 centigrammes d'argent et 1 gramme de plomb.

« Le bouton, aplati et mis en ébullition pendant quelques minutes avec 5 à 6 grammes d'acide azotique, donne un résidu d'or dont le poids indique approximativement le titre de l'alliage. C'est cette opération qui porte le nom de *départ*.

« La pratique a montré que l'opération du départ, c'est-à-dire la séparation de l'argent au moyen de l'acide azotique, s'exécute d'une manière complète, lorsque, dans le bouton, l'or est à l'argent dans le rapport de 1 partie d'or à 3 parties d'argent.

« Le titre approximatif étant connu, soit 900 millièmes, on pèse avec exactitude 0gr,500 d'alliage, on l'introduit, dans un petit morceau de papier, avec la quantité voulue d'argent, soit 1gr,350.

« D'autre part, on pèse le plomb nécessaire à la coupellation, soit 5 grammes de plomb et on porte dans une coupelle bien rouge ; lorsque le plomb est *décou-*

vert, c'est-à-dire que sa surface est nette et brillante, on y ajoute l'alliage ainsi que l'argent.

« On procède alors comme pour un essai d'argent, les phénomènes étant à peu près les mêmes.

« Lorsque le bouton s'est fixé, on l'enlève, on l'aplatit sur un tas d'acier, on le recuit, on le lamine et on le recuit une seconde fois. La lame mince roulée sur elle-même en spirale constitue le *cornet*, qu'il faut soumettre à l'action de l'acide nitrique ou au *départ*.

« Le cornet est introduit dans un matras d'essai avec 30 à 35 grammes d'acide nitrique à 22° Baumé; puis on fait bouillir 20 minutes environ, on décante et on ajoute de nouveau 25 à 30 grammes d'acide nitrique à 32° Baumé; on fait bouillir 10 minutes. On décante, on lave le cornet à deux reprises avec de l'eau distillée, on remplit alors entièrement d'eau le matras et on le renverse avec précaution dans un petit creuset d'argile, de manière à y faire tomber le cornet sans le briser. On décante l'eau recouvrant l'or et on porte le creuset au rouge, en ayant soin de ne pas fondre le métal.

« Le poids du cornet donne le titre de l'alliage.

« Lorsque l'or est à un titre élevé, il faut soumettre le cornet à trois traitements successifs par l'acide nitrique, afin d'éviter les surcharges.

« Le tableau suivant peut servir de base à une table de compensation qui permettrait, au moyen d'une correction, d'obtenir toute l'exactitude que comporte la coupellation de l'or.

TITRES VRAIS DE L'OR.	TITRES OBTENUS	DIFFÉRENCES	TITRES VRAIS DE L'OR.	TITRES OBTENUS	DIFFÉRENCES
900	900.25	+0,25	400	399,50	—0,50
800	800,50	0,50	300	299,50	0,50
700	700,00	0,00	200	199,50	0,50
600	600.00	0,00	100	99,50	0,50
500	499,50	—0,50			

« Ces résultats ont été obtenus avec des mélanges d'or et de cuivre purs et coupellés avec des quantités de plomb indiquées dans le tableau suivant :

TITRES de L'OR ALLIÉ AU CUIVRE	QUANTITÉS DE PLOMB NÉCESSAIRES pour enlever le cuivre par la coupellation	TITRES de L'OR ALLIÉ AU CUIVRE	QUANTITÉS DE PLOMB NÉCESSAIRES pour enlever le cuivre par la coupellation
1000 millièmes.	1 partie	500 millièmes	26 parties
900 —	10 —	400 —	34 —
800 —	16 —	300 —	
700 —	22 —	200 —	
600 —	24 —	100 —	

« Lorsque l'alliage d'or et d'argent retient une petite quantité de cuivre, on a le *doré*. Dans ce cas, l'alliage est dosé par voie humide pour l'argent, si l'or n'excède pas 200 à 300 millièmes. Il faut avoir soin de réduire l'alliage en lames très minces et de faire bouillir plusieurs fois avec de l'acide nitrique concentré, avant de précipiter par le sel marin.

« L'or est dosé dans une seconde prise d'essai, en passant l'alliage à la coupelle et en soumettant le bouton de retour au départ ordinaire par l'acide nitrique. Il est également nécessaire de passer à la coupellation un témoin, lorsqu'on détermine l'argent par différence entre le poids du bouton de retour et celui de l'or, la présence de l'or donnant toujours une surcharge.

« Enfin si l'alliage présente des indices de recharge, il faudra l'essayer à la goutte (94). »

134. « L'essai aux touchaux n'est qu'approximatif. Avec de la pratique, on peut déterminer le titre d'un alliage d'or à moins d'un centième près. Cet essai exige l'emploi : 1° de la pierre de touche, 2° des touchaux, 3° de l'acide pour touchaux.

« L'acide, pour les touchaux, se compose de :

« 98 p. acide azotique de 1,340 densité (37° Baumé) ;

« 2 p. acide chlorhydrique de 1,173 densité (21° Baumé) ;

« 25 p. d'eau ;

ou bien de :

« 123 p. acide azotique (31° Baumé);

« 2 p. acide chlorhydrique (21° Baumé).

« On fait sur la pierre de touche 3 ou 4 touches, afin de décaper l'objet avant de prendre la touche définitive; puis on compare cette dernière avec des touches faites par des touchaux dont les titres sont connus (583, 625, 667, 708 et 750 *millièmes*).

« On mouille ces diverses touches ou traces avec une baguette de verre trempée dans l'acide et on examine l'effet produit.

« La trace disparaît presque subitement si elle a été faite avec du cuivre ; elle résiste si le bijou est au titre de 750 millièmes ou au-dessus ; dans ce cas, un linge fin passé légèrement sur la pierre n'enlève pas la trace.

« La teinte verte plus ou moins foncée que prend l'acide, ainsi que l'épaisseur de la couleur de la touche ou trace d'or qui reste sur la pierre, permettent de déterminer le titre d'une manière très approximative. »

(Extrait de l'*Agenda du chimiste*, 1881, p. 203 et suivantes.)

135. Dans les analyses qui correspondent aux trois corps précédents : or, platine, palladium, le dosage se fait donc par simple coupellation.

Quand ces trois métaux sont associés en outre à l'argent et au cuivre et se trouvent en majorité dans la matière à essayer par rapport au plomb et au zinc supposés en faible proportion, il est nécessaire alors d'opérer de la façon suivante.

On passe l'alliage pesé à la coupelle avec du plomb, en forçant la température ; la perte de poids correspond à la disparition du zinc, du plomb et du cuivre. On considère cette perte comme étant du cuivre, pour calculer d'après le tableau (A)

(136) la quantité nécessaire de plomb pour bien coupeller ; au besoin on ajoute un poids connu d'argent à 1000 millièmes.

Le bouton d'argent, or et platine, est pesé, laminé, traité par l'acide sulfurique bouillant concentré, qui dissout l'argent. Le résidu est lavé, desséché, pesé : la différence donne le poids de l'argent contenu, dont il faudra déduire l'argent introduit comme auxiliaire. Ce résidu pesé est coupellé avec 6 fois la quantité d'argent qui correspond au platine, quantité qu'une première fois on peut estimer par approximation par la couleur du bouton. On obtient un nouveau bouton qu'on lamine et attaque par l'acide nitrique bouillant, lequel dissout le platine et l'argent; le premier, insoluble dans l'acide nitrique, se trouve cependant entraîné à la faveur de l'argent, parce que celui-ci domine, ainsi qu'il a été dit (29 et 31).

Le résidu est l'or : le poids du bouton, déduit du poids du résidu or et platine, donne le poids de ce dernier métal.

On répète l'essai une seconde fois : si la seconde opération donne exactement le même poids d'or, c'est que le platine a été, en effet, complètement enlevé par l'acide nitrique.

136. *c.* Quand l'alliage contient du *mercure*, ce qui est le cas d'une foule d'essais dans la méthode de désargentation par le zinc et le mercure, il est souvent nécessaire de doser le mercure exactement. Quoique ce procédé de désargentation n'ait existé qu'à l'état d'essai, il contient cependant un certain nombre de données scientifiques et techniques intéressantes, qui pourront servir de base, dans le cas fort possible d'une reprise de ces essais. Quand au contraire le mercure est en faible proportion dans l'alliage et qu'il n'est point nécessaire de le doser, il a l'inconvénient de gêner les résultats du procédé Gay-Lussac, parce que le nitrate de mercure mélangé au nitrate d'argent donne lieu à un nuage complexe, lors de l'introduction de la liqueur décime salée : alors le titre en argent se trouve forcé.

Pour ces raisons, nous insisterons sur les essais pour mercure par voie sèche, sur ceux d'argent mercuriel par voie humide, et sur ceux des alliages ternaires où le mercure est présent en plus ou moins grande dose.

137. 1° Essais pour mercure par voie sèche. — Les essais pour mercure des

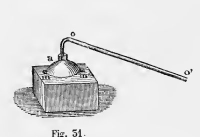


Fig. 31.

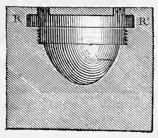


Fig. 32.

matières amalgamées se font d'une façon très simple, à l'aide d'un petit creuset en fer (fig. 31), muni d'un dôme et d'une rallonge également en fer.

Ce creuset consiste en un cube ou dé en fer forgé, de 5 centimètres environ de côté, creusé à son centre d'une demi-sphère, qui peut recevoir de 20 à 25 grammes de matière à essayer ; il est en outre fouillé en creux à la partie supérieure et sur tout son pourtour, sous forme de rainure RR', de section rectangulaire, à gorge légèrement décroissante.

Les figures 31, 32 et 33 représentent la petite cornue en fer, dans son ensemble, et en coupes ; d'une part le creuset (fig. 32) et d'autre part le chapeau (fig. 33). En-

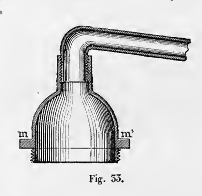


Fig. 33.

fin les deux clefs pour ouvrir et fermer le chapeau (fig. 34) : (1) est la petite clef pour dévisser, en l'appliquant sur la base *a* hexagonale du chapeau du creuset,

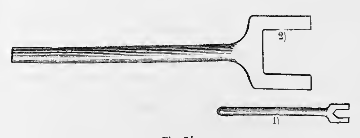


Fig. 34.

lequel est maintenu pendant ce temps, par l'étau ou grande clef 2), qui l'empêche de tourner, une fois que le cube est saisi par elle.

Lorsque la matière à essayer a été introduite, le dôme avec sa rallonge est ajusté de manière à faire pénétrer dans la rainure deux boutons *m*, *m'*, symétriquement opposés et venus à la base du dôme : par le serrage, à l'aide de la clef 1), ces boutons forment coin sur la rainure et produisent une fermeture hermétique : au milieu d'un fourneau, même à haute température, ce serrage à double bayonnette résiste longtemps. On peut se servir du fourneau de coupelle pour ces essais, en introduisant le dé, par la porte supérieure, sur la charge même de charbon ou coke ; on recueille le mercure distillé qui s'écoule par la rallonge en fer, *oo'*, dans un verre rempli d'eau placé dans le voisinage. A la fin de l'essai, le culot de plomb ou de zinc, refroidi et séparé par sublimation du mercure, est essayé pour argent.

138. 2° Essais d'argent mercuriel par voie humide. — Quand il s'agit de doser l'argent par le procédé Gay-Lussac, en négligeant, bien entendu, le mercure présent, on opère comme à l'ordinaire avec la liqueur décime salée. Si le mercure n'arrive pas à 5 millièmes, on n'aperçoit aucun changement dans le nuage; cependant de l'argent mercuriel à 995 millièmes donnerait un titre de 1000 millièmes, c'est-à-dire avec une surcharge provenant du mercure, si l'on n'était pas prévenu de la présence de ce dernier métal. Quand la surcharge arrive à 5 millièmes de mercure, l'éclaircie de la liqueur ne se fait plus bien et précisément, par cette circonstance, on devine et constate alors sa présence.

Soit qu'on soupçonne de l'argent mercuriel, soit que l'éclaircie manquée l'accuse, on opère comme suit, pour doser exactement l'argent. On fait un essai comme si le mercure n'existait pas; on filtre le chlorure obtenu; on le dissout dans l'ammoniaque caustique et on sature ensuite par l'acide acétique : le mercure reste en dissolution, lorsqu'on titre de nouveau pour argent; la différence des deux titres indique la proportion de mercure de l'essai.

D'après M. Levol, si l'on sait d'avance que l'essai contient du mercure, on peut faire un essai unique, en saturant la dissolution nitrique d'argent par 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, puis sursaturant l'ammoniaque par 25 centimètres cubes d'acide acétique ordinaire (exempt d'acide chlorhydrique ou de chlorure). On dose alors par les liqueurs décimes salée et d'argent comme à l'ordinaire : on ne dose ainsi, bien entendu, que l'argent.

Gay-Lussac recommandait de saturer la dissolution nitrique d'argent par l'acétate de soude.

Le chlorure précipité noircit à la lumière, malgré la présence du mercure. (Tous ces renseignements sont dus à M. H. Debray.)

139. 3° Essais des alliages ternaires mercuriels. — Nous venons de déterminer les moyens de doser le mercure et l'argent, chacun séparément, lorsque ces deux métaux sont en présence l'un de l'autre. Pour doser le mercure en présence du plomb, du zinc et de l'argent (alliage ternaire), du fer, de l'antimoine, du cuivre, du platine, du palladium, de l'or, etc., il faudra calciner l'alliage: la perte de poids donnera le poids du mercure volatilisé, s'il n'y a pas d'autres métaux volatils en jeu.

Malheureusement les dernières traces de mercure s'éliminent très difficilement: le zinc surtout le retient assez énergiquement

On peut alors opérer dans un tube en verre de Bohême pour analyse organique, dans lequel on introduit la matière à analyser avec un excès de chaux ou de cuivre métallique, en ayant soin de placer au bout du tube un peu de bicarbonate de soude, afin de pouvoir balayer par l'acide carbonique les vapeurs qui pourraient rester dans l'appareil.

La figure 35 donne une représentation de l'appareil. Si l'installation du gaz n'existe point, on se sert du gril à charbon ou de la lampe de *Bobierre* qui fonctionne à l'alcool.

Les vapeurs de mercure sublimé sont reçues et condensées dans un tube à boules, contenant une petite quantité d'eau et pesé d'avance. Lorsque l'opération est terminée, on détermine la quantité de mercure obtenu, en pesant de nouveau le

tube : la différence de poids donne le mercure, qui d'ailleurs peut être recueilli et pesé alors directement.

Nous indiquons encore la méthode suivante :

On exécute une analyse spéciale, en conformité des indications antérieures, sans se préoccuper du mercure, à moins que ce dernier soit en excès. Soit qu'on se serve de l'acide sulfhydrique ou de l'ammoniaque et en général des alcalis, les

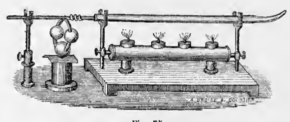


Fig. 35.

précipités de sulfures et d'oxydes donneront du mercure mélangé ; car les sels mercuriels sont précipités par ces réactifs. On peut d'ailleurs, dès l'origine de l'analyse, précipiter le mercure à l'état métallique, en introduisant dans la liqueur une baguette de cuivre métallique, qui se couvrira d'une couche grise, devenant brillante par frottement. S'il y a du cuivre à doser dans la liqueur, ce procédé ne peut être employé. On peut alors isoler les précipités contenant du mercure (sulfures ou oxydes), en les redissolvant dans l'acide nitrique et les traitant par l'acide chlorhydrique ou un chlorure, qui donne un précipité blanc de chlorure mercureux, si le mercure se trouve à l'état de sel mercureux.

Toutefois, il est encore préférable de précipiter la liqueur par le zinc métallique : si le précipité de plomb spongieux ou de cuivre de cément sont entachés de mercure, la scorification ou la fonte au creuset volatiliseront le mercure précipité qui sera représenté par la perte de poids du précipité avant la fonte : en général tout précipité contenant du mercure à l'état métallique ou autre, pourvu que ce ne soit pas à l'état d'oxyde, éliminera le mercure qu'il peut contenir, par une simple calcination suffisante du précipité.

140. *d.* Quand l'alliage ternaire contient de l'*étain*, on obtiendra ce dernier réuni partiellement au plomb, lorsqu'on se servira du zinc métallique pour précipiter ce métal : le plomb spongieux contiendra de l'étain métallique dans les sels stanneux, et le métal mélangé d'hydrate stannique dans les sels stanniques[1]. Lorsqu'on a attaqué la matière par l'acide nitrique, comme cela est généralement le cas dans les analyses indiquées jusqu'à présent, et si on n'a point d'or dans la dissolution, on peut précipiter l'étain à l'état de pourpre de Cassius par le chlorure d'or, si le métal dans la liqueur est à l'état d'acide stanneux. Lorsqu'il y a de l'antimoine, il convient de dissoudre les sulfures dans l'acide chlorhydrique, ajouter de l'acide tar-

1. Pour cela il faut, dans ce dernier cas, que la liqueur ne contienne pas d'excès d'acide.

trique, étendre d'eau, et précipiter l'antimoine en noir sur une lame sur l'étain, pour la moitié de la liqueur; précipiter, dans l'autre moitié, les deux métaux par le zinc et redissoudre l'étain seul par l'acide chlorhydrique étendu de 25 % d'eau, puis précipiter le métal par l'hydrogène sulfuré.

Le mieux est de reconnaître l'étain au chalumeau, ce qui est assez facile, ainsi qu'on le verra plus loin, lorsqu'on ne veut pas le doser; dans le cas contraire, on le dosera à l'état d'oxyde stanneux brun olive, en précipitant par l'ammoniaque en hydrate blanc et faisant bouillir, si la liqueur contient l'étain à l'état d'acide stanneux; et par l'ammoniaque simplement, sans bouillir, à l'état de blanc d'hydrate, peu soluble dans un excès de réactif, lorsque le métal dans la liqueur est à l'état de sel stannique: 1 gramme d'oxyde stanneux contient 88 pour 100 d'étain; 1 gramme d'oxyde stannique contient 78,66 pour 100 d'étain.

L'étain se précipite par l'acide sulfhydrique en brun foncé, quand il est dans la liqueur à l'état de sel stanneux, et en jaune, quand il est à l'état de sel stannique. Le mélange des sulfures, lorsqu'on a été conduit par les prescriptions précédentes à se servir de l'hydrogène sulfuré, est traité à part par les réactifs que nous venons d'indiquer, afin d'en dégager l'étain mélangé.

Lorsque l'étain se trouve dans la matière à essayer à l'état d'oxyde, il se refuse généralement à la dissolution nitrique et reste insoluble: dans ce cas, il faudra encore traiter le précipité comme nous venons de l'indiquer, après l'avoir, au préalable, attaqué par l'acide chlorhydrique.

Le *bismuth* donne aussi un précipité par l'hydrogène sulfuré insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque; s'il se trouve dans la liqueur au moment où l'on obtient la liqueur bleue caracteristique du cuivre, il fournit un précipité blanc insoluble dans l'ammoniaque en excès: il faut s'assurer qu'il est insoluble dans la potasse, sans quoi ce serait de l'oxyde de plomb.

141. Comme dans tout ce que nous venons de dire, nous n'indiquons que des pratiques courantes d'usine, il faudra, dans les cas où les alliages ternaires complexes contiendraient d'autres éléments que ceux que nous avons signalés, avoir recours aux traités spéciaux de docimasie. Nous renvoyons surtout aux excellentes instructions de M. Terreil, pages 103 et suivantes de l'*Encyclopédie chimique*.

Nous terminerons ici, pour compléter ce sujet, par les deux remarques suivantes, assez importantes:

α. Lorsque les matières à essayer pour argent par voie de coupelle contiennent de l'*or*, du *platine* ou du *palladium*, en sus du cuivre, les essais au moufle doivent être indispensablement exécutés avec des *témoins*.

β. Lorsque les matières à essayer par voie humide pour argent (procédé Gay-Lussac) contiennent du *soufre*, dont la présence est généralement indiquée dans la matière argentifère par son état cassant, on remarque que la dissolution dans l'acide nitrique n'est pas complète; il reste un précipité noir brun, ténu, difficile à rassembler, qu'on ne peut confondre avec l'or, qui existe parfois en même temps que lui dans ces alliages: l'or se réunit facilement en flocons noirs, plus ou moins volumineux, au fond du flacon.

On ajoute à la dissolution nitrique argentifère 8 à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré; on maintient l'ébullition au bain-marie, pendant un quart

d'heure ; le sulfure se dissout et l'essai se fait comme à l'ordinaire. (H. Debray.)

Les caractères que révèle la voie humide sur les métaux étrangers, contenus dans l'alliage ternaire et dans l'alliage double de plomb et argent (plomb argentifère), trouvent de nouvelles confirmations dans les indications qui vont suivre ; elles compléteront l'étude de cette question si délicate des analyses et essais qui se présentent couramment dans le laboratoire d'une usine de désargentation.

SIGNES AUXQUELS ON RECONNAIT LES MÉTAUX ÉTRANGERS CONTENUS DANS L'ARGENT, LE PLOMB ET LE ZINC, TELS QUE CUIVRE, ANTIMOINE, OR, ETC.

142. *a/* Nous avons indiqué déjà comment, à la coupelle, on détermine la présence de faibles traces de *zinc* dans le plomb. Une cupule d'oxyde de zinc, jaune clair, devenant blanche par le refroidissement et des fumées assez abondantes et floconneuses d'oxyde de zinc, lorsque ce métal est abondant et enfin un simple petit bourrelet scoriacé de même couleur, quand il n'y a que des traces de métal, décèlent aisément une impureté zingueuse du plomb. La manière de se solidifier d'un plomb même légèrement zingueux ; sa texture et sa tendance à faire la feuille, révèlent également (voir note 17) les moindres traces de zinc. Ces essais sont presque toujours suffisants pour guider le travail de l'usine, quand il n'est pas besoin de déterminer le titre en zinc.

143. *b/* Le *fer* se décèle également à la coupelle, quand le plomb le contient, même en faible quantité. Le découvert est long à se faire ; l'oxyde de fer se brise en pellicules rigides de couleur brune et laisse en disparaissant un anneau circulaire scoriacé ferreux sur les bords de la coupelle. Si on a des doutes sur la nature du métal, il suffit d'enlever cette petite croûte, de la broyer et de la dissoudre dans l'acide nitrique, dans un tube d'essai, etc., ajoutant quelques gouttes de ferrocyanure de potassium, qui donne une coloration foncée de bleu de Prusse, ou de sulfocyanure de potassium, qui donne une coloration caractéristique rouge sang.

144. *c/* Le *cuivre* se reconnaît également à la coupelle, d'abord parce que l'opération marche péniblement, ensuite parce que le bouton est très aplati (il ne roche pas), et enfin parce qu'il n'adhère pas au fond : ce fond est fortement coloré par le cuivre en gris violet brun et cette coloration s'étend d'autant plus qu'il y a eu plus de cuivre dans l'alliage coupellé.

145 *d/* Quand l'*or* est présent, la coloration jaune du bouton l'indique : pour cela il faut le retirer hors de la coupelle, dont les reflets jaunes pourraient induire en erreur (le jaune de la litharge imbibée dans les os). Le bouton, aplati entre deux plis de papier sous l'enclume et présenté sur une feuille de papier blanc, est examiné à la loupe. En l'introduisant, en cas de doute, dans un tube d'essai, avec de l'acide nitrique et chauffant, l'or reste au fond inattaqué en particules fines noires insolubles.

146. *e/* L'*antimoine* se reconnaît également à la coupelle. Les moindres traces

forment un antimoniate de plomb brun ; la pellicule, avant le découvert, a beaucoup de peine à se dégager ; les fragments sont à angles arrondis, au contraire de celles du fer. Lorsque la proportion d'antimoine est un peu forte, l'antimoniate de plomb forme des petites gouttes huileuses rouges, comme des yeux sur le bouillon, qui tournoient longtemps, avant de s'imbiber dans la coupelle. Lorsque la proportion atteint de 8 à 10 pour 100 d'antimoine, il se forme un bourrelet coriacé, jaune paille, en anneau, sur la coupelle qui se fendille très facilement. Cet antimoniate de potasse formé constitue, dans la coupelle en grand, les premières litharges impures appelées en Allemagne : *abzug* et *abstrich*, noms qu'on leur a conservé dans toutes les usines du continent.

147. *f*/ L'*arsenic*, le *nickel* et le *cobalt* se reconnaissent également à la coupelle. Elle se fend, présente un petit bourrelet et fume abondamment avec odeur d'ail, lorsque l'arsenic est présent.

Le nickel et le cobalt sont peu oxydables, mais finissent par disparaître avec la litharge dans les os, qui se colorent en violet plus ou moins foncé.

148. Le désargenteur obtient du chalumeau des signes clairs, qui permettent non moins rapidement qu'à la coupelle, de reconnaître les matières étrangères au plomb. Le bec Bunsen surtout fournit d'excellentes indications. Nous allons, dans le paragraphe suivant, indiquer ces manières d'opérer par voie pyrognostique.

§ III. CHALUMEAU.

149. Le chalumeau ordinaire, dit de *Plattner*, consiste en un tube en laiton, maillechort ou fer, etc., terminé par un petit cylindre, qui fait fonction de magasin d'air, et est lui-même terminé à angle droit par un petit tube garni d'un bouton en platine percé d'un trou. L'autre extrémité porte une embouchure en corne par laquelle s'introduit le souffle de la bouche de l'opérateur (fig. 56).

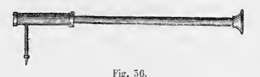


Fig. 56.

Quelquefois, on se sert d'un soufflet pour insuffler de l'air atmosphérique comprimé dans cet instrument ; l'air, en passant sur la flamme d'une bougie, permet, à cause de la compression qu'il éprouve, de produire des phénomènes de fusion, oxydation et réduction sur les substances chimiques à essayer ; ces phénomènes, en présence de certains flux, sont caractéristiques des corps expérimentés.

On emploie également aujourd'hui dans les laboratoires, outre le chalumeau à air ordinaire, d'autres appareils semblables et qui ont reçu le même nom, mais qui fonctionnent soit avec un mélange d'air et de gaz d'éclairage, soit avec un mélange de gaz et d'oxygène, soit enfin avec un mélange d'oxygène et d'hydrogène. Dans le



Fig. 37.

Fig 42.

d
4 (Ox)
c
6 (Réd.)
2 (Fu)
3 (Ox)
5 (Réd)
1

Fig 41.

H
O

Fig. 40.

Fig. 38.

Fig. 39.

premier cas, l'appareil prend le nom de bec *Bunsen ;* dans le second, de lampe *Drummond* et dans le dernier, de chalumeau oxhydrique.

Nous donnons ci-devant la représentation des divers appareils usités dans les laboratoires des usines.

La figure 36 représente le chalumeau à bouche ordinaire, le plus commode en voyage ou en pays isolé, puisqu'il fonctionne avec de l'air atmosphérique et à l'aide de la bouche. La figure 37 représente le chalumeau *Berzélius,* fonctionnant avec une lampe à alcool et en sens divers.

La figure 38 représente ce même chalumeau à bouche, pouvant fonctionner avec le gaz.

La figure 39 représente le chalumeau de M. Debray, qui peut fonctionner avec de l'oxygène ou de l'air, à volonté.

La figure 40 représente le même appareil avec articulation.

Dans tous ces appareils, les robinets terminés en renflements reçoivent des tuyaux adducteurs des gaz en caoutchouc.

La figure 41 représente le bec Bunsen, avec les modifications pour l'entrée de l'air de M. le docteur Coulier.

M. Berthelot a fait construire un chalumeau, qui a pris son nom, en courbant la pointe du bec Bunsen sous un angle de 110°, et en disposant la prise d'air de telle sorte que les matières étrangères soient éliminées de l'appareil, avant d'arriver au bec à gaz. Il est représenté dans la figure 42, avec support pour capsules ou matras.

Nous ne nous occuperons point des chalumeaux à gaz oxygène ou hydrogène : Drummond, Sainte-Claire Deville et Debray, etc., qui sont destinés à produire des températures très élevées (2000 à 2500°) et peu en usage pour les recherches analytiques ordinaires de laboratoire.

150. Passons à la description des opérations relatives aux métaux constituant l'alliage ternaire et les alliages ternaires complexes, à l'aide du chalumeau ordinaire Plattner et du bec Bunsen marchant au gaz. Ce dernier donne des indications beaucoup plus complètes que le chalumeau, mais requiert des installations de gaz très soignées, qui souvent manquent dans les usines de désargentation, assez généralement situées en rase campagne[1].

1. Dans les localités ou le gaz ou bien l'essence de pétrole existent et peuvent être utilisés aisément, les fourneaux suivants de M. Wiesnegg, marchant avec ces combustibles, sont utiles et ort commodes.

Les fourneaux à coupelle à gaz (figure 43) et à essence de pétrole (figure 44) sont représentés ci-après.

Le fourneau pour creuset à gaz, avec briquettes mobiles et refractaires de M. Wisenegg (fig. 45), et le même à essence de pétrole (fig. 46), sont également représentées ci-après.

M. Wissenegg a attaché son nom à un grand nombre d'appareils marchant aux becs de Bunsen accouplés, avec brûleurs de son invention.

M. Terreil, dans son traité des appareils et ustensiles employés en chimie, page 41 de l'Encyclopédie chimique, en donne une description succinte.

M. V. Wiesnegg indique et construit également des appareils destinés à fabriquer du gaz par la carburation de l'air légèrement comprimé, au moyen d'un ventilateur, d'une soufflerie, d'un gazomètre chargé de poids ou d'une trompe et mis en contact avec de grandes surfaces imprégnées d'essence légère de pétrole, d'une densité de 650 à 660 grammes. Le gaz fabriqué par ce procédé est riche et brûlé sous pression de 5 à 6 centimètres d'eau.

A. *Chalumeau ordinaire à air.*

151. Le chalumeau ordinaire est généralement enfermé dans une boîte, contenant tous les réactifs et instruments nécessaires, dite boîte de Plattner.

Les réactifs employés sont de deux espèces :

1° Les *réactifs supports,* c'est-à-dire les réactifs qui servent en outre de maintien aux boutons, perles ou enduits qu'il s'agit de produire avec la matière à essayer et la flamme; ce sont : *a/* le charbon de bois, que l'on creuse généralement à l'aide d'un couteau et dans lequel on loge les flux. Comme le charbon est mauvais conducteur de la chaleur, on peut le tenir à la main par l'autre extrémité ; *b/* des fils de platine terminés en forme de boucle, dans laquelle on loge la matière à essayer avec les flux; *c/* une lame de platine; *d/* une lame d'argent; *e/* de cuivre, etc.

2° Les *réactifs pyrognostiques* sont : *a/* le borax et *b/* le sel de phosphore. Ensuite viennent l'acide borique, le nitrate de potasse ou de soude, le bisulfate de potasse, la soude et la soude desséchée, l'étain, le plomb, l'argent, l'or, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, etc.

Les autres outils complémentaires du chalumeau sont : des tubes ouverts et fermés, des vases et capsules en porcelaine, des pinces en bois et en fer, ces dernières avec bouts en platine ; une petite enclume et un petit marteau, pour aplatir, entre deux feuilles de papier ou de clinquant, les boutons métalliques ou

La figure 47 représente l'appareil Wiesnegg, qui se compose d'un ventilateur hydraulique, accom-

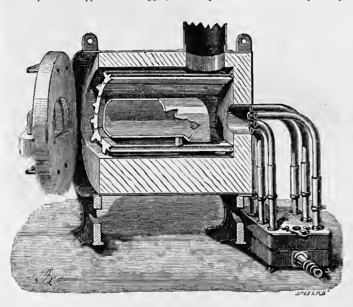


Fig. 43.

pagné d'une bâche en métal, dans laquelle est placé le carburateur proprement dit. Pour pouvo

perles obtenus à la flamme; un petit mortier d'agate, pour broyer les matières

utiliser également les essenees dedensités un peu différentes et à des températures variables, on plonge le carburateur dans un bain-marie de très petites dimensions, à l'aide duquel on peut, l'hiver, chauffer légèrement des essenees à 0,660, et refroidir, l'été, eelles d'une densité moindre, selon les besoins. Pour que le liquide subisse rapidement l'influenee de ees variations de température, l'appareil est simplement composé d'une grossière étoffe de laine, enfermée entre deux lames de métal, le tout roulé en spirale et plongé dans le bain-marie. Ce dernier, d'une contenanee de 5 litres

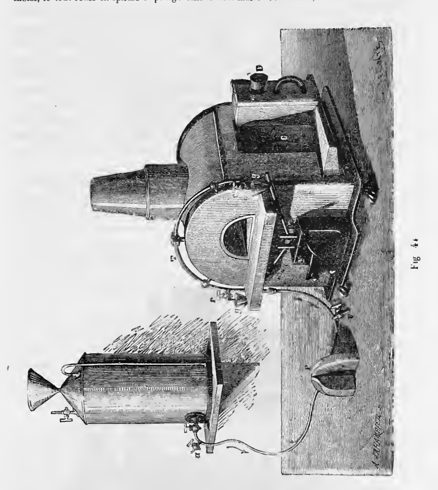


Fig. 44.

d'eau environ, se ehauffe au moyen d'un thermo-siphon, sous lequel est placé un petit brûleur à gaz. La vapeur d'essenee, emmagasinée dans le carburateur, suffit à alimenter ce brûleur, jusqu'à ee que la température propre de l'appareil soit assez élevée pour dégager d'autres vapeurs destinées aux appareils du laboratoire. Cette disposition permet d'utiliser dans une pièce très froide de l'essence à 0,665. Il est avantageux de consommer l'air carburé dans le proche voisinage de sa saturation, et dans des pièces dont la température ne puisse descendre au-dessous de + 15 à 18° centigrades. Il est bon aussi de réserver dans la canalisation des inclinaisons terminées par des siphons ou des flacons, destinés à recevoir les produits de la eondensation, enfin d'isoler ces conduits des murs, en les enveloppant de laine ou de tout autre corps mauvais conducteur de la chaleur.

à essayer ou les perles vitrifiées ; des petites coupelles en os, une règle à angle,

Le ventilateur hydraulique ressemble à un compteur à gaz, dans lequel on imprime à l'arbre de

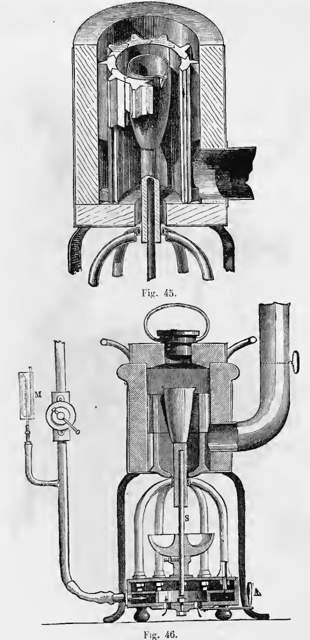


Fig. 45.

Fig. 46.

l'hélice un mouvement produit par une force mécanique extérieure (contrepoids ou ressort).

pour mesurer les diamètres des boutons d'argent, etc. (Voir page 117 de l'Encyclopédie chimique.)

La pose de cet appareil, toutefois, diffère de celle d'un compteur ordinaire, en ce qu'il faut le fixer plus solidement à un sol parfaitement nivelé ; la durée du travail produit est en rapport avec la longueur de la corde, que l'on peut d'ailleurs moufler plusieurs fois. Il convient de vérifier fré-

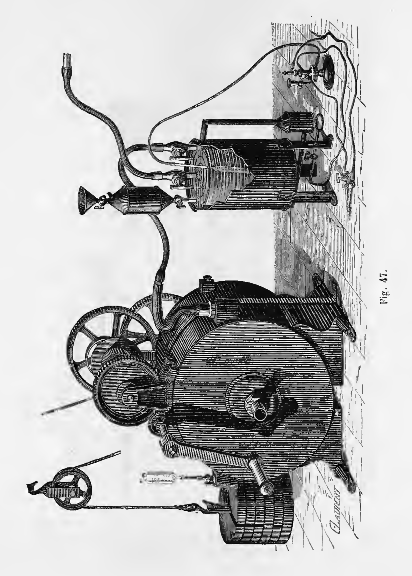


Fig. 47.

quemment le niveau de l'eau, afin de remplacer celle qui pourrait être entraînée, soit par la vitesse d'écoulement du gaz ou de l'air émis, soit par évaporation ; c'est précisément afin que cette eau ne se répande pas dans la canalisation intérieure qu'on ménage dans celle-ci des inclinaisons munies de siphons d'une surveillance facile.

152. On se sert de la flamme d'une bougie ou d'une lampe comme combustible, ce qui donne lieu, à l'aide de l'air comprimé du chalumeau, à des réactions de fusion, oxydation et réduction, utilisées pour découvrir la composition chimique des matières à essayer, suivant les caractères de ces phénomènes.

La flamme d'une chandelle contient 3 zones distinctes. La partie centrale

Pour une marche tout à fait régulière, il convient de recevoir le gaz dans un gazomètre d'une contenance égale à la dépense quotidienne.

Le système Faignot-Chavée représenté dans la figure 48 paraît également satisfaire, au point de vue de la commodité de l'installation, de son prix assez modéré et de la sécurité contre les explosions, aux conditions requises. L'appareil se compose de plusieurs carburateurs et d'une cloche régulatrice, qui emmagasine l'air et le distribue, au fur et à mesure des besoins, soit dans un carburateur, soit dans plusieurs à la fois.

L'appareil fonctionne en remplissant les carburateurs avec de la gazoline ou essence de pétrole à

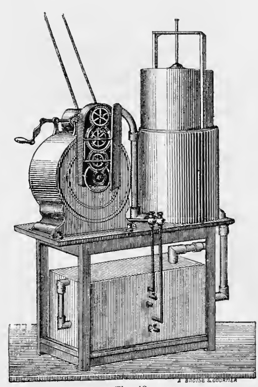


Fig. 48.

0,650 de densité, jusqu'au niveau indiqué par le robinet de jauge, en remontant le contrepoids et ouvrant le robinet de l'aspirateur : ce dernier se ferme, lorsqu'on veut cesser de fonctionner.

Le pouvoir calorique du gaz obtenu est assez grand pour servir aux usages du laboratoire et à l'éclairage : 55 à 63 grammes de liquide sont consommés pour un bec Argand ordinaire et donne une clarté de 24 bougies.

Cet appareil offre un certain avantage, en ce que il ne fabrique du gaz qu'à mesure qu'on le brûle et par conséquent n'offre point les dangers d'un réservoir à gaz placé dans un laboratoire.

Il fonctionne dans plusieurs usines de Belgique et se propage en ce moment-ci en France ; je dois dire toutefois que, déjà en 1875, j'ai eu connaissance de ces appareils en Angleterre, où ils ont pris aissance à ladite date.

obscure 1) (figure 49) est un réservoir ou magasin de gaz non brûlés, qui entoure la mèche. La zone lumineuse 2) est une enceinte de gaz incomplètement brûlés et la partie non lumineuse 3) est l'enceinte où la combustion est complète. Si nous introduisons un tube recourbé, comme le représente la figure 49, dans la zone 1), les gaz non brûlés passant à travers le tube pourront être allumés à l'extrémité de leur sortie du tube. Si le tube est placé dans la zone 2) lumineuse, où la combustion est incomplète, on peut également les brûler, ou mieux, s'assurer qu'il en est ainsi, par un dépôt de charbon en poussière menue sur un corps froid, (— une capsule ou une plaque de porcelaine —) : ainsi on reconnaîtra que les gaz sont effectivement saturés de particules charbonneuses, qui donnent un grand pouvoir lumineux à la flamme. Dans la zone externe, où l'oxygène de l'air ambiant afflue, la flamme n'est plus lumineuse ; elle est plutôt incolore, le carbone y étant brûlé complètement.

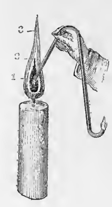


Fig. 49.

En introduisant le bout de platine du chalumeau alimenté d'air dans la zone 1), on y apporte de l'oxygène sous une certaine pression, et le gaz formé est encore réductif, mais la température, à cause de la pression, est très élevée. En l'introduisant dans la zone extérieure 2) et 3), on obtient, pour la même raison, des phénomènes d'oxydation, parce que le carbone incomplètement brûlé de la zone 2) l'est complètement par l'introduction de l'oxygène, et que l'oxygène est absolument en excès dans la zone 3) : la température se trouve également considérablement surélevée, à cause de la pression que produit l'insufflation par la bouche ou par le soufflet.

M. Enfer et fils construisent divers genres de soufflets dits *soufflets Enfer* et *tables d'émailleur*, qui remplacent le souffle de l'opérateur par celui d'une machine.

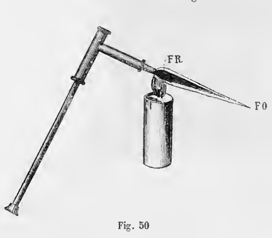


Fig. 50

Considérons la figure 50, où l'on remarquera que le dard de la flamme est renversé par le courant d'air.

On distinguera, comme auparavant, deux flammes : la flamme oxydante ou feu d'oxydation (par abréviation F.O.), à la pointe, et la flamme réductive ou feu de réduction (F.R. par abréviation), au centre du dard, caractérisée par sa nuance bleue (oxyde de carbone).

155. Ces préliminaires indispensables posés, résumons le mode d'opérer à l'aide

du chalumeau à air, pour découvrir les matières étrangères contenues dans les trois métaux qui nous occupent et leurs alliages ternaires complexes.

a. Voici d'abord quels sont les caractères du *plomb*.

Placé sur un charbon, dans une cavité, le plomb fond facilement en un globule sphérique. En le soumettant à la F.O. d'une façon continue, on forme des litharges qui fondent, mais se réduisent de nouveau à l'état de métal. Cependant une partie du plomb se volatilise et donne lieu à des fumées caractéristiques : il reste un enduit jaune, qui disparaît avec F.R., ou redonne des globules de plomb métallique.

En plaçant le plomb dans une petite coupelle, on fait absorber les litharges comme dans l'opération du moufle, et l'on obtient un bouton d'argent, si le plomb est argentifère. Les mêmes phénomènes et colorations qui caractérisent les métaux étrangers, signalés (142, etc.), colorent la petite coupelle, et, à la loupe, on peut déterminer, avec une certaine habitude, de très faibles traces de ces métaux étrangers.

Avec le borax, on obtient au F.O. une perle incolore, s'il y a peu de plomb en présence, et jaune, quand le plomb domine.

Au F.R., la perle est grise et opaque et devient incolore à la longue.

Avec le sel de phosphore, le plomb donne une perle également jaune et incolore, seulement quand la quantité de plomb présente est tout à fait minime.

154. *b.* Le *zinc* est volatil. En le fondant sur du charbon, il disparaît rapidement dans F.R., en laissant généralement un petit enduit ou auréole jaune, qui blanchit par le refroidissement. (oxyde de zinc). Au F.O., l'oxydation est manifeste et caractéristique ; si le zinc arrive à 1 $^1/_2$ ou 2 pour 100 dans le plomb, il brûle d'une flamme bleue caractéristique, qui le fait reconnaître aisément. Avec le borax, au F.O., la perle est jaune pâle et presque incolore, s'il y a peu de zinc. Au F.R., elle est incolore en soufflant longtemps et grise et opaque, si on souffle peu longtemps. Avec le sel de phosphore, au F.O., la perle est également plus ou moins jaune, l'intensité variant avec la quantité de zinc. Lorsque le plomb et le zinc sont alliés, on voit que les réactions du borax et du sel de phosphore sont assez analogues ; l'intensité seule du jaune les distingue : il faut une certaine habitude pour apprécier ces nuances.

Certains auteurs indiquent que, lorsqu'on trouve du zinc dans une recherche, il n'est pas nécessaire de faire une investigation de l'étain, parce que ces deux métaux se rencontrent très rarement ensemble. Ceci, assez vrai pour les minerais, n'est cependant pas exact dans le cas qui nous occupe ; il est très fréquent, dans les usines de désargentation, de trouver des zincs de seconde fusion, contenant de l'étain ; car l'alliage des deux métaux se fait facilement, parce que leurs densités sont très voisines (Sn : 7,29 ; Zn : 7,19). Nous indiquerons ci-après le moyen de les reconnaître tous deux, quand ils sont alliés.

155. *c.* Le *fer* se reconnaît facilement avec le borax. Au F.O., il donne une perle rouge foncée, jaune à froid et légèrement incolore et opaque, quand il est en petite quantité. Le rouge foncé devient jaune rougeâtre, quand il est également en petite quantité et traité au F.O. à froid. Au F.R., la perle est grise et opaque, quand le fer est en petite quantité et elle est verte à froid.

Avec le sel de phosphore et au F.O., la perle est jaune, à froid et à chaud ;

au F.R., la perle est rouge brun, à chaud, et jaune rougeâtre, pendant le refroidissement.

156. *d.* L'*antimoine* est un des métaux les plus difficiles à reconnaître, en présence du plomb. Cependant quand on traite du plomb antimonieux sur du charbon au F.O., et qu'on forme un enduit avec le sel de phosphore et un peu d'étain, l'enduit devient jaune, se borde de blanc et donne une perle noire avec une flamme verdâtre caractéristique, lorsque la bordure disparaît. C'est peut-être le caractère le plus net, assez difficile à observer, pour reconnaître l'antimoine dans le plomb.

157. *e.* L'*or*, généralement en petite quantité dans les matières à essayer au chalumeau, se trouve dans le bouton d'argent : pour le distinguer, il n'y a d'autre moyen que le départ à l'acide nitrique. Si on soupçonnait la présence de l'or dans une matière ne contenant pas de plomb, mais du zinc, comme des scories zingueuses par exemple, il faudrait mélanger une petite quantité de la substance avec du plomb pauvre, fondre sur le charbon avec du borax au F.R., puis coupeller le bouton, qui fournira l'argent aurifère, et enfin l'or.

158. *f.* Pour les essais de *platine* au chalumeau, nous renvoyons à l'analyse pyrognostique au bec de Bunsen : nous en dirons autant pour le palladium et autres métaux de la famille du platine.

159. *g.* L'*étain* présente au chalumeau les caractères suivants :

Au F.O., avec le borax, la perle est incolore; lorsqu'elle est refroidie, elle reste incolore.

Au F.R. mêmes phénomènes.

Au sel de phosphore et au F.O., mêmes phénomènes; la perle est incolore à chaud et à froid; il en est de même pour F.R.

En présence du plomb, il se forme un enduit jaune donnant une perle noire.

60. *h.* Le *cobalt* et le *nickel* se présentent assez rarement dans les produits de la désargentation. Nous n'insistons point ni sur leurs caractères, ni sur ceux du bismuth, etc.

161. *i.* Le *cuivre* se reconnaît facilement; il ne donne jamais de perle incolore, jaune ni rouge. Elle n'est rouge foncé qu'avec le sel de phosphore au F.R., après refroidissement et rouge brun avec le sel de borax, au F.R. à chaud et à froid. La perle est trouble et il faut souffler très peu de temps. La perle est bleue et verdit par le refroidissement au F.O., avec les sels de borax et de phosphore et elle est verte, avec les deux mêmes sels, au F.O. à chaud et au F.R., également à chaud.

162. Nous pouvons résumer dans le tableau synoptique suivant les différents caractères des corps que nous venons d'examiner. Nous renvoyons, pour de plus amples détails, aux instructions pratiques de M. Terreil, dans l'Encyclopédie chimique, p. 124 et suivantes, tome I.

MÉTAUX.	COULEUR DES PERLES. F. O. A CHAUD. au borax.	F. O. A CHAUD. au sel de phosphore.	F. O. REFROIDIE. au borax.	F. O. REFROIDIE. au sel de phosphore.	F. R. A CHAUD. au borax.	F. R. A CHAUD. au sel de phosphore.	F. R. REFROIDIE. au borax.	F. R. REFROIDIE. au sel de phosphore.	OBSERVATIONS.
PLOMB.	*Incolore*, en petite quantité, sinon *jaune*.	*Incolore*, en petite quantité, sinon *jaune*.	*Incolore*, en petite quantité.	*Incolore*.	*Incolore*, en soufflant longtemps, sinon *grise* et *opaque*.	*Incolore*, avec feu très soutenu, sinon *grise* et *opaque*.	*Incolore*, en soufflant longtemps, sinon *grise* et *opaque*.	*Incolore*, avec feu très soutenu, sinon *grise* et *opaque*.	En faisant un enduit avec le sel de phosphore et l'étain, sur le charbon, l'enduit est jaune, donnant une perle noire, et disparaît avec flamme bleue.
ARGENT.	*Jaune* très pâle, en petite quantité.	»	*Jaune* très pâle en grande quantité, *opaque* au flamber.	*Jaune pâle*.	*Grise* et *opaque*, surtout en chauffant peu longtemps, sinon *incolore*.	*Grise* et *opaque*, surtout à froid.	*Grise* et *opaque* en chauffant peu longtemps, sinon *incolore*.	*Grise* et *opaque*.	La coupelle est ce qu'il y a de mieux, après avoir fondu avec un peu de plomb et de borax.
ZINC.	*Incolore*, en petite quantité, sinon *jaune pâle*.	*Jaune*.	*Incolore*.	*Jaune pâle*.	*Incolore*, en chauffant longtemps, sinon *grise* et *opaque*.	*Grise* et *opaque*, surtout à froid.	*Incolore*, en soufflant longtemps, sinon *grise* et *opaque*.	*Grise* et *opaque*.	Flamme bleue caractéristique en brûlant. — Enduit blanc avec la soude et F. R.

MÉTAUX.	COULEUR DES PERLES.								OBSERVATIONS.
	F. O.				F. R.				
	A CHAUD.		REFROIDIE.		A CHAUD.		REFROIDIE.		
	au borax.	au sel de phosphore.	au borax.	au sel de phosphore.	au borax.	au sel de phosphore.	au borax.	au sel de phosphore.	
FER.	*Jaune rougeâtre*, en petite quantité.	*Jaune* en petite quantité, sinon *jaune rougeâtre*.	*Incolore*, en petite quantité, sinon *jaune*.	*Jaune pâle.*	*Verte.*	*Jaune rougeâtre*, en petite quantité.	*Vert bouteille.*	*Jaune pâle.*	»
ANTIMOINE.	*Incolore*, en petite quantité, sinon *jaune*.	*Incolore*, en petite quantité, sinon *jaune*	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore*, en soufflant longtemps, sinon *grise* et *opaque*.	*Incolore*, avec feu très soutenu, sinon *grise* et *opaque*.	*Incolore*, en soufflant longtemps, sinon *grise* et *opaque*	*Incolore*, avec feu très soutenu, sinon *grise* et *opaque*.	En formant un enduit avec le sel de phosphore et l'étain sur le charbon, l'enduit est jaune, bordé de blanc, donne une perle noire et disparaît avec une flamme bleue et la bordure avec une flamme verdâtre.
CUIVRE.	*Verte.*	*Verte.*	*Bleue verdâtre* pendant le refroidissement.	*Verdâtre* pendant le refroidissement.	*Verte* presque *incolore*, en soufflant longtemps.	*Verte.*	*Rouge brun*, en soufflant peu longtemps *trouble*.	*Rouge foncé* ou *rouge brun* et *opaque*.	»
ÉTAIN.	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore.*	*Incolore.*	Avec soude et F. R. et solution de cobalt.

Nous avons pris ces renseignements à l'Agenda du chimiste et à l'Agenda Dunod (1883). Nous recommandons tout particulièrement le remarquable et beau travail de M. Terreil, dans l'Encyclopédie chimique, intitulé *Instruction pratique et tableaux élémentaires d'analyse*, page 89 et suivantes. Ses ingénieux tableaux (9e colonne) contiennent des figures nettes très caractéristiques et coloriées, avec les teintes obtenues au chalumeau avec les fondants et la flamme elle-même.

B. *Bec de Bunsen.*

163. L'analyse pyrognostique au bec de Bunsen offre cet avantage, c'est que, en volatilisant certains éléments de la matière à essayer, et en les condensant, sous forme d'enduit, sur des surfaces froides, on peut aller beaucoup plus loin pour caractériser les corps qu'avec la méthode du chalumeau, en soumettant les enduits à quelques réactions simples. La flamme du bec de Bunsen est, suivant l'indication de la figure 39, page 99, composée de six zones, savoir :

1) base de la flamme à basse température.

2) zone de fusion ; partie la plus chaude de la flamme ;

3) et 4) zones d'oxydation, dont la dernière est la plus énergique : le grillage s'y exécute même sur des matières volumineuses.

5) et 6) zones de réduction, la première plus faiblement active que la seconde, dans laquelle on obtient assez facilement des enduits métalliques provenant de la réduction. Nous nous servirons des mêmes abréviations qu'avant : F.O. et F.R., pour désigner les zones d'oxydation et de réduction et de la lettre F., pour la zone de simple fusion.

Le bec Bunsen se compose de trois pièces principales : un bec mis en communication avec le gaz d'éclairage ; un agencement pour admettre plus ou moins d'air dans la masse gazeuse, et une cheminée en forme d'abat-jour, qui concentre la flamme et facilite le tirage.

164. « Lorsque, sous des pressions variables, on enflamme le gaz d'éclairage à l'extrémité d'un tube effilé de petit diamètre, à mesure que la pression s'élève dans le bec, la colonne centrale de la flamme se dépouille de sa teinte jaunâtre primitive, pour passer successivement à l'orangé, au blanc, au bleu violacé, et devenir incolore. Les propriétés caloriques de cette flamme croissent proportionnellement à la pression du gaz. Sous un tiers ou un quart de millimètre de pression, par exemple, le centre de la flamme est jaune et le tour bleu : celui-ci, parce qu'il est directement en contact avec l'oxygène de l'air, et celui-là parce qu'il en est complètement privé par cette enveloppe combustible. La pression du gaz, élevée dans le même appareil à 50 millimètres d'eau, donne une flamme composée d'une colonne centrale de carbone porté au blanc, enveloppée d'un rideau bleu sur la moitié environ de sa hauteur, et incolore, de cette partie au sommet ; cette seconde portion est presque complètement brûlée au contact de l'air, qui est déplacé par le jet de gaz lancé sous pression.

« Un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre, tenu parallèlement à la flamme, sur le bord de son enveloppe incolore, passe au blanc éblouissant ; le gaz

d'éclairage a brûlé sous cette pression beaucoup plus d'air que sous une pression moindre; si on plonge dans la flamme un corps froid dont le volume soit tel qu'elle puisse l'envelopper, au lieu de s'échauffer, le corps s'enveloppe de molécules de carbone condensées et échappées à la combustion, formant autour de la masse solide une épaisse couche de noir de fumée.

« Ce mode de combustion est évidemment défectueux, puisque un quart à peine du carbone est utilisé, tandis que le reste nuit au chauffage même.

« Bunsen est parvenu à effectuer, avant de le brûler, un mélange du gaz combustible et du gaz comburant, en surmontant le bec effilé, mentionné plus haut, d'une cheminée verticale ouverte à ses deux extrémités; le gaz combustible, lancé sous pression par la base de cette cheminée, entraîne avec lui une proportion déterminée d'air atmosphérique, suffisante à rendre la flamme incolore; l'inflammation de ce mélange a lieu à l'extrémité supérieure de la cheminée, où est absorbée une nouvelle quantité d'air nécessaire à une combustion à peu près complète mais toujours relative à la vitesse d'entraînement du jet moteur.

« Avec le bec Bunsen, on obtient des températures inférieures à 800 degrés, mais on dépasserait considérablement cette limite, si la pression du gaz était plus élevée, parce que la quantité d'air serait proportionnellement augmentée.

« Sous une pression inférieure à 20 millimètres, le bec Bunsen produit des flammes sans énergie; la vitesse d'ascension du mélange de gaz et d'air devient inférieure à la vitesse d'inflammation du mélange; la flamme descend dans le brûleur et le gaz s'allume à la sortie du petit ajutage placé au bas de celui-ci. L'appareil s'échauffe, les tubes de caoutchouc s'amollissent et se détachent; il se dégage en même temps une très notable proportion d'oxyde de carbone. Ces inconvénients sont graves, en ce qu'ils peuvent donner lieu à des incendies et même à des explosions. C'est en effectuant l'allumage que le danger est proche; on l'évite en haussant la pression, si cela est possible, et en ayant soin de purger le tube de caoutchouc, qui relie le brûleur aux conduites, ainsi que le brûleur lui-même, de tout l'air qu'ils contiennent : sans cette précaution, la combustion, en présence d'un mélange détonnant, peut s'opérer à la base de la colonne. Lorsque celle-ci est pourvue d'un robinet à air, on évite l'accident en le fermant; le mieux est, lorsqu'il s'est produit, de fermer le robinet à gaz et de recommencer l'opération, après avoir laissé refroidir l'appareil.

« En élargissant les orifices du passage du gaz, on ne remédie pas à l'insuffisance de la pression : d'abord parce que c'est moins le volume du gaz que sa pression qui constitue la vitesse d'ascension; ensuite, parce qu'ici le gaz prend la place de l'air : puisqu'il faut 14 parties d'air pour brûler un volume de gaz d'éclairage, et que ce gaz sous pression moyenne ne consomme que 8 parties, il convient de ne pas amortir cette pression lorsqu'on en dispose. » (*Wiesnegg*, Extraits d'une notice sur les appareils de chauffage des laboratoires.)

165. « Au moyen de la flamme du bec Bunsen, on peut atteindre des températures aussi élevées qu'avec le chalumeau, à la condition de diminuer considérablement la quantité de l'essai, et, par suite, les dimensions des fils qui servent à le supporter. On emploie, à cet effet, des fils de platine extrêmement minces, composés de morceaux de 4 centimètres de long, recourbés en boucle à l'une de leurs extrémités

et fixés par l'autre dans un tube de verre effilé : 10 centimètres de ce fil ne doivent peser au plus que 0gr,034. Les essais qui n'adhèrent pas au platine sont portés dans la flamme sur une baguette très fine en asbeste, fixée dans un tube de verre étiré. Ces petits tubes sont maintenus dans la flamme, au moyen d'un support approprié. Enfin, les essais qui décrépitent sont réduits en poudre ténue au moyen d'un petit couteau à palette ; on les enveloppe dans un centimètre carré de papier Berzélius humide, qu'on brûle entre deux boucles de fil de platine ; il reste ainsi une croûte cohérente qui peut être chauffée directement dans la flamme. »

166. La réduction se fait dans le tube ou sur la baguette de charbon. Les enduits se font sur porcelaine : ceux qui nous intéressent spécialement sont les enduits métalliques et les enduits d'oxydes. Dans la note ci-dessous, nous extrayons de l'*Agenda du Chimiste* de MM. Salet, Henninger, Ch. Girard et Pabst, les détails pour la marche de la réduction et de l'oxydation au bec Bunsen, pour les lecteurs qui ne seraient pas initiés à ce genre d'essais[1]. Ce que nous venons d'en dire est également emprunté à l'Agenda de ces savants.

167. Le *plomb* donne un enduit métallique noir avec bords bruns, immédiatement

1. « 1° *Réduction dans le tube.* — On emploie des tubes de 2 à 3 millimètres de diamètre et de 30 millimètres de longueur, à parois très minces; les réducteurs employés sont un mélange de carbonate de soude sec et de noir de fumée préparé avec l'essence de térébenthine; un bout de fil de magnésium de 2 ou 3 millimètres de long et de 1 demi-millimètre de diamètre, ou un morceau de sodium, gros comme un grain de moutarde.

« 2° *Réduction sur la baguette de charbon.* — On prend un gros cristal de carbonate de soude ; on en chauffe un bout dans la flamme, et, quand il fond dans son eau de cristallisation, on en frotte le bout d'une allumette mince qu'on carbonise ensuite lentement dans la flamme ; on obtient de cette manière une petite baguette de charbon enduite de carbonate de soude et rendue ainsi difficilement combustible. D'autre part, l'essai est broyé avec une goutte de carbonate sodique fondu dans son eau ; une petite boule de ce mélange, de la grandeur d'un grain de millet, est chauffée à l'extrémité de cette baguette, d'abord dans la région 5) de la flamme, puis portée au travers du cône central obscur dans la région 6), et enfin, après la réduction, qui s'accompagne d'un bouillonnement, soumise au refroidissement dans le cône obscur. Le produit broyé avec un peu d'eau et lévigé fournit des globules, des paillettes ou une poudre métallique.

« 3° *Enduits sur la porcelaine.* — Les métaux réductibles par l'hydrogène ou le charbon et volatils, peuvent être séparés de leurs combinaisons comme tels ou à l'état d'oxydes, et condensés sous forme d'enduits sur une surface de porcelaine, maintenue à une température relativement froide (capsule en porcelaine mince, vernie à l'extérieur, d'un diamètre de 10 à 12 centimètres, et remplie d'eau).

« *a. Enduits métalliques.* — On introduit l'essai au bout d'une baguette en asbeste dans la région 6), tandis que l'on place la capsule en porcelaine immédiatement au-dessus ; les métaux réduits s'y condensent sous forme d'enduits noirs, mats ou miroitants. Au lieu de la porcelaine, on peut employer un grand tube à essai, rempli d'eau, dont le fond est fixé à la hauteur de la partie supérieure de la région 6) ; l'ébullition de l'eau est rendue régulière au moyen de quelques fragments de marbre. On peut ainsi recueillir, sous forme d'enduits, des quantités notables du métal réduit. La dissolution plus ou moins facile de l'enduit, dans l'acide nitrique d'une densité de 1,15, permet de classer les métaux en enduits immédiatement solubles, peu solubles et insolubles.

« *b. Enduits d'oxyde.* — On opère comme en *a*, mais on place la capsule dans la région 4) ; il est bon de diminuer la flamme, pour que les produits volatils ne se répandent pas sur une trop grande surface de la capsule. — α. La couleur de l'enduit peut donner des indications sur sa nature. — β. On examine s'il est réduit par une goutte de chlorure d'étain. — γ. Si l'on a ainsi un résultat négatif, on cherche à obtenir la réduction, en ajoutant de la soude, jusqu'à ce que l'oxyde d'étain, précipité d'abord, soit dissous. — δ. On humecte l'enduit avec une goutte de nitrate d'argent parfaitement neutre et l'on fait arriver sur la tache un courant d'air chargé d'ammoniaque (air barbotant dans de l'ammoniaque liquide) ; s'il se forme un précipité, on cherche à le dissoudre ou à le modifier par un excès d'ammoniaque.

soluble dans l'acide nitrique, d'une densité de 1,15. Son enduit d'oxyde est jaune clair ; avec le chlorure d'étain, blanc. La coloration de la flamme est bleu pâle.

168. L'*argent* ne donne pas d'enduit, surtout en présence du plomb. Quand il est sous forme de globule métallique, réduit sur la baguette de charbon, blanc, brillant, ductile, insoluble dans l'acide chlorhydrique, attaqué par l'acide nitrique, fournissant avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, il est facilement reconnaissable, puisque ce sont là des caractères propres à l'argent que nous connaissons et qui nous servent à le doser. Il est plus commode d'employer le chalumeau avec la coupelle, pour isoler l'argent.

169. Le *zinc* donne un enduit métallique noir, à bord brun, comme le plomb, immédiatement soluble dans l'acide nitrique, d'une densité de 1,15 ; son enduit d'oxyde est blanc ; il en est de même avec le chlorure de zinc. La coloration de la flamme est bleu pâle, comme pour le plomb.

170. Le *fer* ne donne pas d'enduit ; mais, réduit sur la baguette de charbon, il se présente sous forme de paillettes ou poudre non fondue. Au contact de la pointe d'un couteau aimanté, elles s'y attachent. On transporte l'aigrette métallique sur une feuille de papier blanc. Le nickel et le cobalt donnent lieu au même phénomène, seulement leur poudre est blanche. Sur la feuille de papier, on traite par une goutte d'acide nitrique qui dissout la poudre et produit une tache jaune, qui bleuit par le ferrocyanure de potassium (bleu de Prusse). Si on fait une perle de borax, elle sera jaune rougeâtre, en 4), vert bouteille en 5) ou 6).

Le *nickel* donne sur le papier une tache verte, le *cobalt*, une tache rouge. La perle de borax pour le nickel est violette en 4), grise et opaque en 5) et 6). Celle du *cobalt* est bleue dans 4) 5) et 6).

171. L'*antimoine* donne un endroit métallique noir avec bord brun, à peine soluble dans l'acide nitrique, d'une densité de 1,15. L'enduit d'oxyde est blanc ; avec le nitrate d'argent et l'ammoniaque, il devient noir, et est insoluble dans l'ammoniaque. Ce même enduit d'oxyde, avec le chlorure d'étain, est également blanc ; il ne donne rien avec la soude. La coloration de la flamme est vert pâle.

172. L'*étain* ne donne pas d'enduit, mais se présente sous forme de globule métallique, réductible sur la baguette de charbon. Le globule est blanc, brillant, ductile, ne se dissout que difficilement dans l'acide chlorhydrique. Un papier Berzélius, imprégné de la solution, est coloré en rouge par l'acide sélénieux et en noir par l'acide tellureux. Si l'on ajoute à la solution une trace de nitrate de bismuth, puis de soude, on obtient un précipité noir. Une perle de borax, qu'on colore très faiblement en bleu par de l'oxyde de cuivre, peut servir à la recherche de traces d'étain, en opérant comme ci-dessus.

173. Le *mercure* donne un enduit métallique gris, non uniforme, difficilement soluble dans l'acide nitrique (densité 1,15). Il ne produit point d'enduit oxydé.

174. Le *cuivre* ne donne pas d'enduit, mais, réduit sur la baguette de charbon, il donne un globule métallique rouge, pouvant être réduit en paillettes au mortier. Dissoutes dans l'acide nitrique, ces paillettes donnent par le ferrocyanure de potassium une coloration brune. La perle de borax est bleu verdâtre en 4), et avec une trace d'acide stannique, devient rouge en 5). Par des oxydations et des réductions successives, on obtient une perle transparente rouge rubis.

175. L'*or* est dans le même cas que le cuivre, c'est-à-dire qu'il ne donne pas d'enduit, mais se réduit sur la baguette de charbon en un globule métallique, jaune brillant, ductile. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, mais dans le mélange des deux (eau régale). Avec le chlorure d'étain, cette dernière solution donne un précipité brun de pourpre de Cassius; avec le sulfate de protoxyde de fer, un précipité brun d'or, et la liqueur prend une teinte bleue. Comme l'or est généralement en très faible quantité dans les plombs argentifères, il convient plutôt de coupeller au chalumeau et de traiter le bouton d'argent par l'acide nitrique, puis de faire sur le résidu insoluble les opérations que nous venons d'indiquer.

176. Le *platine* ne donne pas d'enduit; mais, réduit sur la baguette de charbon, il se présente sous forme de poudre non fondue, non magnétique. On peut également le réduire à l'état de métal sans l'emploi de la baguette de charbon, en calcinant, dans la zone 4) avec du carbonate de soude. On obtient une masse spongieuse grise, métallique, qui, sous le brunissoir devient blanche. En attaquant la poudre par l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, on n'a point de résultat; il faut l'eau régale. En traitant la solution par une goutte de cyanure de mercure, puis d'ammoniaque, on obtient immédiatement un précipité cristallin, jaune clair. Le chlorure d'étain y produit également une coloration brun jaune.

Le *palladium* est soluble dans l'acide nitrique chaud et donne par le cyanure de mercure et l'ammoniaque un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. La liqueur, additionnée d'eau régale et évaporée à une goutte, donne un précipité cristallin orangé sale. La solution nitrique, en présence du chlorure d'étain, se colore en bleu, vert ou brun, suivant la quantité de réactif employé.

177. Toutes les réactions que nous venons d'indiquer au bec de Bunsen, très nettes lorsque les métaux sont isolés, le sont beaucoup moins quand ils sont à l'état d'alliage. Il convient, quand le plomb domine, de l'oxyder, et d'opérer : 1°, sur les résidus de la coupelle, et 2°, sur le bouton que l'on obtient. Le traitement par le borax fournit avec les fonds de la petite coupelle une perle, sur laquelle on opère alors.

§ IV. ANALYSE SPECTRALE[1].

178. Nous présentons dans la planche I, les spectres obtenus au spectroscope,

1. Pour le lecteur peu familiarisé avec l'analyse spectrale, nous renvoyons aux beaux travaux sur la matière de M. Ditte, collaborateur de l'*Encyclopédie chimique*, et à l'*Agenda du chimiste*, section IV, page 125.

pour les 6 métaux suivants : antimoine, zinc, cuivre, argent, plomb et or. Les cinq premiers constituent les éléments principaux des alliages ternaires, comme nous l'avons vu et intéressent par conséquent spécialement le désargenteur. Les spectres de l'antimoine et une partie de ceux du cuivre sont obtenus avec l'étincelle à la bouteille de Leyde; quelques raies spectroscopiques du cuivre, celles du zinc, de l'argent, du plomb sont obtenues dans les nitrates et celles de l'or, dans le chlorure.

La planche est faite avec indication des longueurs d'onde qui correspondent : 1° aux limites des diverses couleurs principales occupées dans le spectre solaire; 2° aux raies de Fraunhofer; et 3° aux raies principales des métaux en question.

Les raies faibles sont indiquées sans signe; les raies vives portent une virgule blanche ; les raies très vives, deux virgules ; et les raies brillantes, trois virgules.

179. Nous avons rangé les métaux par ordre de densité, ce qui permet de faire un rapprochement assez curieux sur certaines similitudes de raies. Le plomb et l'argent, par exemple, ont presque les mêmes raies dans le vert et fort peu de différence de longueurs d'onde, etc. Je n'insiste point : le lecteur pourra lui-même faire ces observations.

En résumé : l'antimoine présente 10 raies principales; l'or et le cuivre, 6 raies ; le plomb, 4 et le zinc, 3, l'argent 2. Nous n'avons pas indiqué une infinité de raies secondaires et tertiaires. Le petit tableau suivant résume le nombre des raies principales qui nous intéressent.

COULEURS	ANTIMOINE (Sb)	OR (Au)	CUIVRE (Cu)	PLOMB (Pb)	ZINC (Zn)	ARGENT (Ag)
Rouge. . . .	»	»	»	»	»	»
Orange . . .	4	1	1	1	1	»
Jaune. . . .	1	1	»	»	»	»
Vert. . . .	3	3	4	2	»	2
Bleu	1	1	1	»	2	»
Indigo. . . .	1	»	»	»	»	»
Violet. . . .	»	»	»	1	1	»

§ V. DÉTAILS SUR DIVERS RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LA DÉSARGENTATION.

180. Outre le zinc, dont il sera spécialement question à la section III, les désargenteurs se servent, ainsi que cela résulte du tableau (9), de quelques corps, entre autres, les nitrates et autres sels alcalins. L'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique, le sel marin, le carbonate de soude, la soude caustique, le sel de Stassfurth, le sel ammoniac, le carbonate d'ammoniaque et le mercure sont les plus importants. Nous n'insisterons ici que sur l'acide acétique et

Il trouvera également une description succincte de la découverte de MM. Bunsen et Kirchhoff, dans l'*Agenda Dunod*, n° 4, 1883 (*Arts et manufactures, Chimie*), pages 17 et suivantes.

le sel de Stassfurth, renvoyant, pour les autres réactifs, aux divers chapitres de l'Encyclopédie et aux détails qui seront donnés dans la deuxième partie de ce travail.

181. On achète l'acide pyroligneux dans le commerce à 7° Baumé, et s'il atteint ce degré, à 15° de température (on se sert pour cela d'un pèse-vinaigre spécial), le mètre cube ou les 1000 litres pèsent 1050 kilogrammes et tiennent 38 pour 100 d'acide acétique cristallisable. Il faut bien vérifier s'il ne contient pas d'acide sulfurique ou d'autres corps étrangers, qui gênent dans l'attaque industrielle et qui lui donnent de la densité : l'abondance des fumées blanches, caractéristiques de l'acide sulfurique, ou l'importance du résidu solide, lorsqu'on évapore un peu d'acide à sec dans une capsule de porcelaine, rendent aisément compte du degré de pureté du produit.

L'acide acétique est essayé à l'acétimètre ordinaire, à l'aide de la teinture de tournesol et d'une dissolution titrée d'ammoniaque ou mieux de soude caustique, fréquemment renouvelée.

182. Dans l'un des procédés qui seront décrits ci-après, on fait usage d'un chlorure de potassium magnésien, provenant des mines de Stassfurth et localités environnantes. C'est la *carnalite* impure ou *kalisalz*. Ce sel s'exploite dans ces gisements entre 255 et 304 mètres de profondeur, où il se présente en bancs salins dont la composition moyenne est la suivante :

Chlorure de potassium.	16
— de magnésium	20
— de sodium	25
Sulfate de magnésie.	10
Eau et impuretés.	29
	100

L'exploitation de ces bancs, négligée au début, a acquis depuis plusieurs années une importance considérable, au point de vue de l'industrie des sels de potasse. Ils proviennent évidemment de l'évaporation des eaux mères qui avaient déposé le sel gemme sous-jacent, à la suite de la concentration de vastes bassins d'eau salée. Ce sont ces gisements qui constituent aujourd'hui la grande source des composés potassiques employés dans le commerce[1].

La modicité du prix de revient du sel de Stassfurth, voisin des lieux où l'on

1. L'industrie cherche la potasse dans maints produits naturels, principalement dans les eaux mères des marais salants. La nature a réalisé, comme dit M. P. Schützenberger, sur une grande échelle, dans ces mines, ce que Balard tentait de faire avec le secours de l'industrie. Les cendres des végétaux, les vinasses de betterave ou de vin ou résidus de la distillation de l'alcool, le suint des moutons, etc., sont également de sources où l'on puisse les sels de potasse : les végétaux possèdent, en effet, la faculté d'enlever au sol ses sels de potasse et de se les assimiler. Enfin les roches feldspathiques qui se délitent continuellement à l'air forment un réservoir inépuisable de composés de potassium (kaolin). (P. Schützenberg).

s'en sert pour la désargentation, est évidemment la raison à laquelle ce sel doit être préféré à d'autres chlorures, pour expulser le zinc du plomb zingueux.

TROISIÈME SECTION.

§ I. ACHATS DE PLOMBS ARGENTIFÈRES. — § II. PRISES D'ESSAI. — § III. MARCHÉS DU PLOMB DOUX, DES LINGOTS D'ARGENT, DES SAUMONS DE ZINC. — § IV. VARIATIONS DES PRIX. — § V. TARIFS DIVERS DE DÉSARGENTATION. — § VI. DÉTAILS SUR DIVERS PRODUITS DE LA DÉSARGENTATION.

§ I. ACHATS DE PLOMBS ARGENTIFÈRES.

183. L'alimentation d'une usine de désargentation en plombs argentifères est évidemment un point capital. Le nombre d'usines qui désargentent sur le continent est assez restreint ; elles se divisent en deux classes : la *première*, constitue celles qui sont à la fois fonderie et désargentation, et travaillent par conséquent leurs propres produits ; la *seconde*, constitue des individualités, qui vivent de l'achat à des fonderies ; les premières font quelquefois le métier des secondes, c'est-à-dire qu'elles ajoutent à leur propre production des achats faits à des fondeurs non désargenteurs.

C'est généralement à l'aide de contrats annuels que les fonderies s'engagent avec les usines de désargentation ; ces dernières ne peuvent point fonctionner à moins d'un minimum assuré de tonnes de plomb par jour (10 ordinairement, 7 très rarement). Pour fixer les idées et nous servir de base dans nos appréciations ultérieures, voici le type d'un compte d'achat de plombs espagnols (car l'Espagne est depuis longtemps la première productrice de ce métal), fait par les usines anglaises de Newcastle-on-Tyne, centre actuellement le plus important de la désargentation anglaise et rivale du centre français de Marseille. Ce compte de vente est tel qu'il a été, pendant de longues années, présenté couramment aux vendeurs espagnols, par les maisons de commission les plus importantes de la région [1].

184. *Compte de vente à 100 tonnes de plomb argentifère.* — Pesées à l'usine de l'*Esperanza* (Villaricos) et vendues à Newcastle-on-Tyne, à M. X...

1. Le chargement pris comme type a été fait par le navire *Aristocrat*, capitaine Grieves, pour Newcastle-on-Tyne, consigné par les usines de la province d'Alméria (Esperanza, sise à Villaricos). Tous les comptes de vente d'origine anglaise sont analogues, sinon identiques, comme forme et teneur.

	£. st.	sh.	p.
99 tonnes, $4^{\text{quarts}}, 22^{\text{qqx}}, 25^{\text{lb}}$, plomb argentifère [1] à raison de £. st. 16, 10^{sh}, » [2] la tonne.	1637	7	10

tenant par tonne de plomb :

84 onces troy $\frac{7}{10}$ [3] d'argent. A déduire :

pour frais de désargentation par tonne : (Voir le tarif plus loin).

11 » » »

Restent 73 » » $\frac{7}{10}$ onces troy par tonne, soit 6496 onces troy et $\frac{1}{20}$, qui au prix de . . . . . pence : 56 $\frac{1}{8}$, l'once

moins, pour conduite de lingots à Londres ; . . . . » $\frac{1}{4}$

Soit pence. . . . . . 55 $\frac{4}{8}$ l'once,

	£. st.	sh.	p.
Donnent.	1711	17	10 [4]

A déduire les frais suivants :

	£. st.	sh.	p.	£. st.	sh.	p.
a/ Frêt sur $99^{t}, {}^{15}/_{20}$.	£. st. 39	18	»			
b/ Assurance sur 3600 £. st.[5] à $6^{d}\ {}^{1}/_{8}$ et police d'assurance.	12	10	10			
c/ Frais de port, droits de rivière, débarquement.	10	»	»			
d/ Prise d'essai, échantillonnage, pesage, essai	4	12	10	163	6	10
e/ Diverses dépenses ; voyages aux docks.	»	8	8			
f/ Escompte sur £. st. 1637 7 10 valeur du plomb, à $2\ {}^{1}/_{2}$ %	40	18	8			
g/ Escompte sur £. st. 1711 17 10^{5} valeur de l'argent, à $1\ {}^{1}/_{4}$ %	21	8	»			
h/ Commission de vente : 1 % . . .	35	9	10			
Valeur nette pour 100^{t}				5185	18	10

185. Les fondeurs perçoivent donc la valeur du plomb argentifère, au tarif du

1. 0,25 pour 100 de déchet et poids de l'argent déduit.
2. Cours du plomb et de l'argent, d'août et septembre 1880, (voisin de la moyenne de l'année).
3. Correspondant à 2 kg. 634 à la tonne de plomb. (Voir 13.)
4. On voit que l'argent contenu surpasse quelque peu la valeur du plomb.
5. On a l'habitude d'exagérer l'assurance en plus de 250 l. st., lors de la déclaration dans le connaissement, comme indemnité, en cas de sinistre.

marché de Londres, comme plomb (16 £. st. 10) et argent ($56^d\ {}^1/_8$) ; mais ils supportent une déduction de 11 onces troy par tonne, pour désargentation, soit :

		Frs. Cts.
617 pence 37 ou.	fr. 77,17	77, 52
Plus, pour transport d'argent.	0,35	
Pour fret (variable).	9,975	
Pour divers	20,985	40,835
Pour commission	9,875	
Et enfin, pour droits de douane espagnole. . . . . qu'ils payent eux-mêmes avant l'embarquement. (Le plomb doux ne supporte point de frais de douane).		11, »
Total francs.		129,555

Sur une valeur de francs : 412,50 pour la tonne de plomb et
594,25 pour l'argent contenu,

Soit francs : 1006,75 par tonne : il y a donc une déduction pour eux de près de 13 pour 100, qui se décomposent en :

7,75 % pour frais de désargentation, (un peu plus de la moitié) ;
1,00 pour le fret ;
4,25 pour tous autres frais.

Total . . . 13,00 % de la valeur totale.

186. A l'aide de ce compte et du tarif, anglais, français, espagnol, suivant les cas, dont il sera question ci-après, il est facile, connaissant le fret — qui est à peu près la seule variable importante — de calculer le résultat d'une opération de plombs argentifères, livrés par une usine quelconque espagnole, située aux bords de la mer, près d'un port convenable, aux désargentateurs d'Angleterre, à un titre d'argent connu. Les différences pour un envoi sur Londres, Swansea, etc., au lieu de Newcastle, seraient insignifiantes. Pour les usines situées à Nantes (Coueron), le Havre, Rouen, Marseille, Biache-Saint-Waast et en Belgique, sauf les frets et le tarif de désargentation, la différence serait également peu sensible. L'Allemagne n'importe encore que faiblement.

Ces chiffres peuvent également servir (sauf les 0,35 par tonne, pour transport d argent, qui seraient à déduire, ainsi que les frais de douane), s'il s'agissait d'un point de production en dehors de la Péninsule ibérique. Si le marché de plomb existe sur les lieux producteurs mêmes des mines de plomb, ce qui n'est guère le cas, excepté pour Swansea (Pays de Galles) Newcastle, le Havre et Marseille, les frais de transport au marché (fret, etc.) sont évidemment à décompter. Si au contraire les usines de désargentation sont éloignées de la mer, mais en communication cependant avec un point convenable d'embarquement, elles supporteront des frais spéciaux de transport terrestre, de l'usine au port. Si les usines de plomb productrices sont éloignées de l'usine de désargentation, le transport terrestre des fonderies à l'usine sera encore à ajouter ; mais il est dans ce cas à la charge de la fonderie, à moins de convention contraire, ce qui est un cas encore assez fréquent, lorsqu'il y a concurrence pour l'alimentation des plombs argentifères.

187. Quelques usines font *à façon*, c'est-à-dire reçoivent du plomb argentifère pesé et essayé et restituent, moyennant un prix à forfait, les saumons de plomb marchand et les lingots d'argent au propriétaire, à un degré de pureté, pour les plombs et à une teneur de fin, pour l'argent, convenus ; c'est le très petit nombre. On renonce alors aux bénéfices commerciaux et financiers de la désargentation, comme marchand de saumons et de lingots; on supprime, il est vrai, un grand capital de roulement d'achat et on se contente des bénéfices techniques propres à l'industrie seule de la désargentation.

Les fondeurs de plombs argentifères qui extraient en même temps l'argent de leurs saumons, ont besoin d'un capital de roulement plus considérable, puisqu'à celui nécessaire pour désargenter doit s'ajouter celui, non moins considérable, des stocks suffisants de minerais, coke, etc. nécessaires à l'ensemble de l'établissement.

Le capital, pour les usines de pattinsonnage, consiste en stocks de plombs à toutes teneurs en argent ; c'est un minimum de 45 tonnes environ, généralement de 70 tonnes, comme on le verra plus loin, représentant une valeur de 28000 francs au moins, toujours hypothéquée et en jeu. Il reste également constamment dans l'usine un stock de plombs laques, résidus antimonieux de toutes les opérations, assez difficiles à vendre et à écouler rapidement : le magasin de plombs laques est la plaie des usines de pattinsonnage; nous reviendrons sur ce point important ci-après. Enfin, il faut y ajouter la valeur du plomb nécessaire pour un *minimum* renouvelé sans cesse de 300 tonnes au moins à désargenter par mois. Le capital de roulement est donc de près de 1 million de francs pour 3 mois ; et, si la teneur en argent s'élève au delà de 3 kilogrammes par tonne, cette valeur s'élève notablement encore au-dessus de ce chiffre.

Pour bien conduire une affaire de cette importance, il faut d'ailleurs un capital de roulement pour plus de 3 mois, si l'on veut pouvoir attendre les événements, en cas de guerre, de baisse subite soit de l'argent soit du plomb, etc.

Dans ces diverses questions de capital de roulement et de stocks de plombs riches et laques, la méthode du zinc a assurément un avantage financier sur la méthode de cristallisation : ce n'est peut-être pas la raison la moins sérieuse de sa vitalité et de son succès; car la fabrication du plomb, sans le concours de plombs auxiliaires; l'insignifiance relative du stock hypothéqué par le travail ; l'écoulement facile sur le marché des résidus convertis rapidement en marchandises (couleurs, blanc et minerais de zinc, céruse, zinc métallique, etc.); des retours d'opération presque nuls ; des plombs marchands terminés dans les 36 à 40 heures de leur mise en travail; des lingots d'argent affinés presque aussi rapidement, — sont des conditions excellentes, inhérentes à certains procédés au zinc, qui leur donnent une importance à la fois financière et technique. Quand ces procédés suppriment, comme ceux à l'acide acétique, en outre les plombs laques, parce qu'ils éliminent l'antimoine dès les commencements de l'opération, ils acquièrent réellement une physionomie spéciale de rapide exécution et d'économie.

Les inventaires des désargenteurs portent tous dans leurs flancs une quantité de plombs antimonieux ou *laques*, qui figurent pour leur valeur vénale au jour de l'inventaire; mais la réalisation de ces saumons est tout ce qu'il y a de plus long et souvent de plus problématique ; car la consommation pour caractères d'imprimerie, coussinets de machine, appareils mécaniques destinés à fournir une protection

contre le contact des acides corrosifs (acides sulfurique, acétique, chlorhydrique, etc.) ou liqueurs acides, en est assez restreinte. Les usines cherchent aujourd'hui des moyens nouveaux pour raffiner ces plombs spécialement. Le stock de plombs laques, dans quelques usines allemandes surtout, représente souvent une valeur égale et même supérieure au capital total mensuel d'achat [1].

188. Le nombre d'usines exclusivement consacrées à la désargentation, sans annexes de fonderies, est assez restreint.

En France, nous citerons comme les plus importantes :

Région de l'Ouest. 1) MM. de Rotschild frères, au Havre.
2) MM. Bontoux et Taylor, à Coueron.
3) M. Lavaissière et fils, à Rouen.
Région du Nord 4) MM. Œshger et Mesdach, à Biache-Saint-Waast (Pas-de-Calais).
Région du Midi 5) MM. Figueroa, à Marseille (Rouet).
6) MM. Luce et Rozan, à Marseille (Saint-Louis).
7) MM. Gauthier frères, à Marseille (Escalette).
8) M. Hilarion Roux, marquis de las Escombreras, à Marseille.

Les usines nº 2, 3 et 4 sont annexes de fonderies.

Plusieurs usines marseillaises, qui existaient en 1865, ont disparu du rayon de Marseille : M. Pastré, usine de la Pise (Gard), MM. Languinier et Cie (Bouc, Marseille).

189. Nous présenterons, dans les paragraphes relatifs aux marchés (III et IV) de cette section, des données statistiques sur la production indigène de plombs argentifères français et sur l'importation des plombs se faisant désargenter en France. La production correspond à peu près à 3000 tonnes environ, tenant de 2 à 3 kilogrammes d'argent. L'importation des plombs argentifères, de 27 à 30 000 tonnes par an, en 1868, est descendue aujourd'hui, comme nous le verrons plus loin, par suite de l'accroissement de l'importation anglaise et allemande, à 19 000 tonnes environ.

§ II. PRISES D'ESSAI.

190. Les fonderies de plomb livrent leurs saumons argentifères à l'acheteur après pesage, prises d'essai et analyse des lots. L'acheteur envoie dans la fonderie son équipe, composée de deux chargeurs et peseurs, avec le chimiste ou un préposé quelconque habitué à l'opération dont il s'agit; le vendeur fournit le même nombre d'hommes avec les mêmes fonctions. Le lot de plomb est disposé en piles, formées généralement de 50 à 100 barres ou saumons, placées 5 par 5 sur le dos, c'est-à-dire sur la partie arrondie de la barre.

1. On commet une erreur assez sérieuse lorsqu'on calcule, dans les inventaires, les pertes en argent, sans y faire entrer l'argent contenu dans les plombs laques : il s'y élève, en général, à une teneur de 350 et même 400 grammes à la tonne : l'argent est, il est vrai, présent; mais il n'est pas plus payé par l'acheteur de plombs laques que celui qui est abandonné dans le plomb marchand; il doit donc être considéré comme définitivement perdu.

Voici la forme commerciale qu'on donne presque partout sur le continent aux saumons de plomb (figure 51). Le haut de la barre est plat, le dos est rond et les



Fig. 51.

extrémités se terminent en deux oreilles, par lesquelles la barre est saisie par chaque main des manœuvres : le poids ne doit pas dépasser 50 à 55 kilogrammes. Le dos porte généralement en creux le nom de l'usine ou le sceau et les initiales du fabricant, quelquefois les trois indications à la fois.

Le transport des saumons se fait dans l'usine 5 par 5, de la pile à la bascule. Le préposé de la fonderie ou du vendeur pèse, après vérification préalable de la bascule par le préposé de l'acheteur, les 5 barres, dont le poids est inscrit par les deux employés. En même temps que l'un des ouvriers de l'acheteur les marque avec un même numéro d'ordre correspondant à la même pesée, couchées à cet effet sur le sol, un échantillon est enlevé à chaque saumon à l'aide d'une gouge creuse sur le plat, par l'homme de l'acheteur et marqué par un second ouvrier, des initiales du nouveau propriétaire. Ce marquage de numéros et d'initiales, etc. se fait à l'aide d'un jeu de lettres, de numéros et de sceaux spéciaux, inverses, taillés dans des morceaux de fer aciéré en forme de biseau, de sorte qu'à l'aide d'un coup de marteau, les reliefs se creusent à l'endroit dans le saumon de plomb. Les cinq échantillons prélevés à la gouge, sur le plat du saumon, par l'homme de l'acheteur, doivent être égaux de taille et de dimension à ceux que tout à l'heure prélèvera celui du vendeur; il y a une certaine habitude à acquérir pour obtenir ce résultat. Les cinq échantillons de l'acheteur sont prélevés sur une ligne diagonale : 1, 2, 3, 4, 5, (figure 52) et placés dans un petit panier spécial, destiné à recueillir tous les échantillons pris sur le plat.

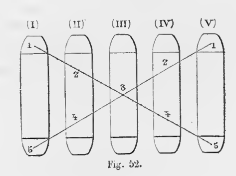


Fig. 52.

A son tour, le vendeur fait retourner par ses hommes les mêmes saumons sur le plat, de façon à ce qu'ils présentent le dos, et prélever cinq échantillons, qui sont

placés dans un second panier, où sont recueillis les échantillons du dos des barres; ils sont pris également sur une ligne diagonale, ponctuée dans la figure, et se croisant avec la précédente. On considère avec raison, comme on le verra, que les échantillons du dos donnent le maximum de la teneur en argent, et ceux du plat le minimum.

Lorsque l'opération sur le lot entier est achevée, le vendeur compte le nombre des échantillons de l'acheteur et vice versa : on s'assure ainsi qu'il n'y a aucune erreur dans le nombre de barres pesées et échantillonnées. Les barres scellées du sceau de l'acheteur ont été remises au fur et à mesure en piles 5 par 5, dans la cour de l'usine ou sur le quai de débarquement, suivant le cas, à sa disposition. Dans les ports de mer, le peseur et l'essayeur publics font ces opérations, quand les représentants des deux parties ne s'entendent point ou veulent éviter des discussions.

191. Les échantillons de plat et de dos sont réunis, par les deux préposés, après le compte fait, dans une cuillère en fer, fondus à une douce chaleur, mêlés et brassés avec une baguette en bois, de façon à obtenir un alliage homogène, une répartition convenable de l'argent dans la masse du plomb, c'est-à-dire une moyenne constante. Le plomb est coulé ensuite sous forme de plaque rectangulaire unique, d'un centimètre à un centimètre et demi d'épaisseur, à l'aide d'une lingotière ou moule *ad hoc*. La figure 53 représente la plaque, qui est coupée en deux moitiés,

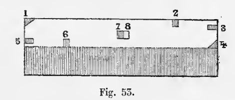


Fig. 53.

marquées de la date de la livraison, des initiales et des sceaux de l'acheteur et du vendeur, du nombre de barres ou saumons échantillonnés et du poids en kilogrammes du lot auquel elle correspond. La moitié de la plaque aux initiales et au sceau du vendeur est donnée à l'acheteur, et réciproquement. Tous deux font ensuite leur essai personnel pour argent séparément; ils doivent tomber sur un titre en argent concordant, par l'essai à la coupelle, fait soigneusement; dans le cas contraire, le titre définitif est fixé par un essayeur arbitre. Une différence de quelques millièmes dans le poids du bouton correspond en effet à une différence en francs considérable, pour peu que le lot soit important et riche en argent.

Un exemple fera comprendre combien un simple écart de quelques millièmes dans l'essai peut devenir onéreux pour l'une des parties, lorsqu'il s'agit de plombs un peu riches et combien il est urgent que tous les détails de la prise d'essai soient soigneusement exécutés.

Exemple : Un lot de 500 tonnes de plomb argentifère contient, d'après l'essai correctement fait : $2^{kg},634$ à la tonne. A raison de $0^{fr},18$ le gramme, la quantité d'argent contenue représente 237.060 fr., correspondant à 1317 kilogrammes d'argent métal.

Une différence d'essai de 1 millième, soit 1 gramme d'argent à la tonne, repré-

senterait 500 grammes manquants, ou 90 francs. Généralement les écarts, quand ils sont dans ces faibles limites, donnent lieu à un partage de la différence en parts égales. L'arbitrage par expert n'entre en jeu que lorsque les écarts d'essai s'élèvent au delà de 3 millièmes.

192. L'essai des plaques se fait généralement comme suit : (figure 53).

On prélève deux échantillons 1) et 4) aux coins situés à l'extrémité d'une diagonale ; deux échantillons 3) et 5) un peu sur le côté, à l'extrémité de l'autre diagonale ; deux échantillons 2) et 6) vers les deux tiers des deux longs côtés, et deux échantillons 7) et 8) au centre. Le tout est fondu, brassé avec une baguette de bois, et c'est ce petit lingot qu'on suppose devoir représenter en petit la composition du lot de plomb et qui doit fournir le titre moyen.

Le titre moyen qui s'obtient par l'essai par voie sèche à la coupelle, même fait avec le plus grand soin, est toujours un titre bas. Nous avons indiqué (75) que les pertes d'argent, entraînées par les vapeurs de plomb dans le moufle, atteignent toujours un certain quantum qui, par le tableau de correction (129), pour les essais cuivreux, s'élève jusqu'à 4,75 millièmes.

Lors donc qu'on établit, par le moyen de la coupelle, une quantité de kilogrammes et fractions d'argent dans un lot de plombs argentifères, il est certain que cette quantité achetée et payée est plus petite que la réalité. La coupellation en grand ne s'opère d'ailleurs que sur des fractions faibles du plomb brut concentré, et les pertes sont par suite d'un tout autre ordre.

Aussi toutes les usines, travaillant soit au pattinsonnage, soit au zinc, ont-elles à la fin de l'année, lors de l'inventaire, un boni, qui peut s'élever jusqu'à 2 1/2 pour 100 de la quantité d'argent payée, suivant l'excellence du travail[1].

193. La répartition de l'argent métallique dans les diverses couches de plomb argentifère du saumon est loin d'être homogène. Le plomb fond à 330°, l'argent à 1000°. Il semble que le point de fusion et de solidification du plomb, relativement pauvre en argent, devrait être inférieur à celui du plomb riche ; or c'est précisément le contraire qui a lieu dans la cristallisation ou pattinsonnage, où les plombs mères ou culots fluides retiennent plus d'argent que les cristaux, qui sont évidem-

1. Dans l'annexe au *Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb*, page 23, M. Grüner examine les indications de M. Sieger (Mise en parallèle des procédés Flach et Cordurié), et fait, entre autres, les réflexions suivantes : « Les scories produites (par le procédé Flach) ne renferment que très rarement un peu d'argent. Cette dernière assertion me surprend beaucoup : ce serait le premier exemple d'un lit de fusion riche, produisant des scories aussi pauvres. Mais il y a plus, on affirme obtenir couramment un excédent d'argent de 2 à 2 3/4 pour 100. » Plus loin, page 24, revenant sur les pertes des métaux, il ajoute : « Je suis même porté à croire que le déchet total sur le plomb, comme on l'assure, à l'usine de Parr (Cornwall), ne doit pas dépasser 2 1/4 pour 100. Mais lorsqu'on affirme, en outre, que les pertes d'argent sont nulles, il me sera permis d'en douter. Il est évident d'ailleurs qu'on ne saurait trouver plus d'argent fin que le plomb d'œuvre n'en renferme. Si donc il y a un excédent de 2 à 2 3/4 pour 100, cela signifie simplement que le procédé Flach l'emporte sur le pattinsonnage et que les essais des plombs d'œuvre ont été mal faits. » L'explication des 2 1/2 pour 100 d'argent excédent est toute trouvée, comme il résulte des réflexions ci-dessus, et celui qu'indique M. Sieger, dans le procédé Flach, n'est pas inhérent à ce procédé, mais à tous les procédés courants, tant de pattinsonnage que de zingage, lorsqu'ils fonctionnent bien : le boni est dû à la différence, ainsi qu'il a été dit, entre la teneur révélée par les essais en petit des plombs d'œuvre au moment de l'achat, et la teneur *effective* que réalise avec une perte encore le travail en grand.

ment à moindre température. La solidification du saumon dans sa lingotière donne lieu à une véritable cristallisation. Avec le repos lent, le refroidissement s'opère sur la surface d'abord, puis, par les couches extérieures de la lingotière, sur les parois du saumon : il s'effectue alors un classement de molécules qui groupe les cristaux à l'état flottant dans le moule et pousse vers le fond de celui-ci, c'est-à-dire au dos du saumon, la partie fluide, la plus riche par conséquent et la plus longue à se figer.

Certains fondeurs lingotent leur plomb dans le moule jusqu'aux deux tiers, et laissent presque refroidir; puis ils achèvent le lingotage du saumon avec une nouvelle couche de plomd : l'essai du plat est alors plus riche que le ventre du saumon : on appelle cette manière de lingoter « lingotage Austin. » Ce qu'il convient de faire, c'est d'éviter les écumes au moulage, et de bien les nettoyer avec des planchettes en bois, de manière à avoir le métal le plus homogène possible.

Le point de fusion des alliages est, du reste, assez indépendant des métaux qui les composent, et les alliages les plus fusibles ont tous leur point de fusion plus bas que les métaux composants.

Ainsi l'étain fond à 230°, le bismuth à 264°, le plomb à 335°, le cadmium à 315°, le zinc à 412°, — toutes températures supérieures à 230° — et cependant :

1° *L'alliage Rose*, par exemple, composé de parties égales de zinc et de plomb, et de 2 parties de bismuth, fond à 94 degrés;

2° *L'alliage Wood*, composé de parties égales de zinc, et cadmium, 2 parties de plomb et 4 de bismuth, fond à 70 degrés;

3° *Les alliages fusibles pour machines à vapeur*, composés de 8 parties de bismuth et de parties de plomb variant de 5 à 30, ainsi que de zinc, variant de 3 à 24, donnent, suivant les mélanges, des points de fusion variant de 100 à 172°.

4° *L'alliage 1 de plomb et 1 d'étain* fond également à 186°, c'est-à-dire au-dessous du point de fusion du plus fusible des métaux composants. C'est précisément ce fait singulier qui donne à penser que les alliages ne sont point de simples mélanges.

194. Plusieurs ingénieurs ont étudié la répartition de l'argent à l'intérieur des saumons de plomb argentifère, sortant des fourneaux à réverbère ou à manche. M. Rua Figueroa, inspecteur au corps royal des mines en Espagne, dans un très remarquable travail sur l'industrie minière de l'ancien royaume de Murcie (province de Murcie et d'Albacete), cite de nombreux essais faits par lui, ainsi que ceux faits par M. Alphonse Piquet, ingénieur français de la Société de crédit en Espagne. De mon côté, j'ai fait également des expériences assez suivies. Le résultat général de ces études est d'accord avec le fait qu'il était permis de prévoir, d'après les remarques qui précèdent, c'est-à-dire : que le dos du saumon est un peu plus riche en argent que le plat, à cause du mode de moulage, le plat étant au-dessus du dos et se refroidissant plus vite.

Si l'on considère la figure 54 d'un saumon de plomb argentifère et qu'on perce, à l'aide d'un vilebrequin, cinq trous verticaux, en *a*, *b*, *c*, *d*, *e*; qu'on isole le premier demi-centimètre de copeaux de la colonne verticale en chacun de ces points, puis un demi-centimètre de copeaux correspondant aux points *a'*, *b'*, *c'*, *d'*, *e'*, de la ligne médiane, les parties *a'* et *b'* se trouvant au bas des oreilles; qu'on retienne enfin également le dernier demi-centimètre des mêmes colonnes, correspondant aux

points b'', c'', d'' du dos, on trouve comme moyenne des teneurs les résultats suivants :

Soit t, la teneur du lingot prise en prenant un échantillon en c et c'' (plat et dos, au centre) et posons $t = \frac{c + c''}{2}$, en supposant que les lettres représentent maintenant les teneurs d'argent à la tonne, aux points qu'elles désignent; on trouve les

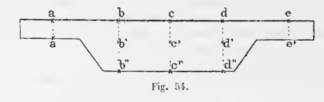


Fig. 54.

relations qui suivent, sur une moyenne de 10 saumons pris au hasard, ayant exigé 13 essais chaque :

1°/	en a on obtient	0,999.76	t	d'où la moyenne sur le plat du saumon : 0,999.772 t;
	b	0,999.73	t	
	c	0,999.83	t	
	d	0,999.76	t	
	e	0,999.76	t	
2°/	en a', on obtient	0,999.77	t	d'où la moyenne sur les oreilles : 0,999.77 t;
	c'	0,999.77	t	
3°/	en b', on obtient	0,999.82	t	d'où la moyenne sur la ligne médiane 0,999.816 t, c'est à dire un peu moins de la teneur moyenne;
	c'	0,999.84	t	
	d'	0,999.79	t	
4°/	en b'' on obtient	1,000.221	t	d'où la moyenne du dos : 1,000.223.5 t.
	c''	1,000.222	t	
	d''	1,000.224	t	

195. Il résulte de cet ensemble d'essais qu'il y a, sur la partie du saumon la plus lente à se solidifier par refroidissement, sur le dos, un excédent en argent comme teneur de $[1{,}0002235 - 0{,}999772]t = 0{,}00045t$, c'est-à-dire près d'un demi-centième pour 100 en sus de la teneur du plat ou surface ; que par suite, la prise d'échantillons[1], faite sur le plat par l'acheteur étant désavantageuse pour le vendeur, et faite sur le dos, onéreuse également pour lui, la pratique d'échantillonner en prenant des boutons à la gouge en diagonale croisée sur le dos et le plat, est logique et nécessaire. La plupart des discussions sur les titres d'un lot proviennent d'une opération faite différemment par les deux parties intéressées. Ces discussions entre les fonderies espagnoles, par exemple, et les désargenteurs anglais sont fréquentes, je dirai presque, courantes. La commission de 1 pour 100 sur le prix de vente (184) et (185), les escomptes sur les valeurs de métaux assez élevés, et ces discussions irritantes par correspondance sur les teneurs et les poids, font que les désargenteurs situés sur place sont facilement préférés aux usiniers de l'extérieur : cela est surtout vrai en Espagne.

1. En anglais : *sampling ;* en espagnol, *demuestre.*

196. Une plaque d'essai telle que celle de la figure 53, quand le plomb brut argentifère contient du cuivre, de l'antimoine et de l'arsenic, peut être considérée comme composée de deux couches, l'une *B*, de crasses, grumeaux grossiers, écumes; l'autre *A* de plomb fluide; c'est dans la première que se concentrent plutôt le cuivre, l'antimoine et les autres impuretés; la quantité *A* de plomb fluide dépend également de la température à laquelle on a fondu dans la cuillère, et elle contient plus d'argent que *B*. En faisant entrer dans l'essai une quantité plus grande ou plus petite de *B* que ce qui correspond proportionnellement à *A*, l'essai est mal pris. Si l'on prend au hasard, ce hasard guidera l'essai : c'est ainsi qu'on peut avoir alors sur une même plaque des essais très variés.

A la *Konigliche Schmelz hutte de Prusse*, on fond les échantillons pris à la gouge à basse température ; on fait franchement deux lots : *B* et *A*, en ne lingotant pour plaque que *A*, c'est-à-dire ce qui est très fluide, et conservant dans la cuillère le reste *B*. On granule *B* dans l'eau, et le plomb menu qui se sépare dans cette opération est ajouté à *A*. On pèse *A* et *B*, et on fait entrer les essais, faits isolément de chaque partie, dans le calcul de la teneur définitive.

Ainsi, si, par exemple, 100 parties de *A* donnent 1000 grammes d'argent par tonne et que *B* représentant 5 °/₀ du poids de *A*, donne 800 grammes d'argent à la tonne, on fera le calcul suivant :

$$100 \times 1000 + 5 \times 800 = \frac{104000}{105} = 990^{gr},40$$: telle serait la teneur normale.

D'un autre côté, comme on ne pénètre pas avec la gouge au delà d'une très faible profondeur dans le saumon, la partie centrale est complètement éliminée de l'essai ; il est dès lors de nécessité d'employer, pour les plombs très riches, le vilebrequin au lieu de la gouge, et on perce aux deux tiers environ, sur une même profondeur, plat et dos, des cylindres qui constituent alors un essai plus homogène. Suivant les divers essayeurs, l'essai des plombs argentifères se fait par l'une des trois méthodes suivantes :

a) les uns jettent les crasses 1) et ne moulent que le reste 2) ;

b) les autres lingotent le lot 3) tout entier, crasses et partie fluide pêle-mêle;

c) les autres séparent la partie fluide 4) et lingotent les crasses 5) : toutes ces méthodes sont incorrectes.

En faisant des trois manières et essayant à part les portions 1, 2), 3), 4) et 5), à raison de 200 gr. chacune, on approcherait plus de la vérité ; mais les proportions de crasses n'étant plus gardées, il est clair qu'on peut encore avoir des différences de teneur, moins facilement cependant qu'en opérant au hasard. La méthode de la Konigliche Schmelz hutte de Prusse est manifestement la meilleure

197. Les impuretés du plomb font également l'objet de discussions fréquentes : outre les écumes de la plaque qui sert pour l'essai et dont la proportion est généralement décomptée comme impureté, les désargenteurs anglais et français déduisent *à priori* de 1/2 à 1 1/2 pour 100 du poids du plomb, et même davantage, suivant la teneur en antimoine qu'il contient. On est rarement d'accord sur la quotité, l'appréciation de cet élément se faisant au jugé, au lieu d'une analyse, ce qui serait plus correct. En Angleterre, de plus, le fondeur supporte une déduction de 12 livres comme poids par tonne, que le plomb soit argentifère ou non, c'est-à-dire

que la tonne anglaise de 1015 kilogrammes est en réalité de 1015+6 kilog. =1021 kilog.

Toutes ces petites vexations commerciales, et les changes généralement dispendieux sur l'Angleterre, pour les recouvrements de la valeur des livraisons de métaux plomb et argent, constituent une certaine physionomie toute spéciale au métier de désargenteur s'alimentant de plombs étrangers, qu'il nous a semblé utile d'indiquer ici : ces conditions ne sont supportées patiemment que parce que les frets de retour sur les charbons nécessaires aux fonderies compensent les différences d'argent qui ont lieu de ce fait. C'est ce trafic d'aller et retour de plombs argentifères[1] et charbons, qui a donné à l'Angleterre, depuis une dizaine d'années, sa prédominance commerciale et industrielle sur la France, en matière de désargentation, malgré les inconvénients signalés.

§ III. MARCHÉS DU PLOMB DOUX, DES LINGOTS D'ARGENT, DES SAUMONS DE ZINC.

198. La vente des marchandises produites par la désargentation donne lieu à des préoccupations constantes au directeur d'usine : la bonne qualité des plombs, leur réputation sur le marché, l'affinage des lingots d'argent à un titre convenable, pour éviter des retours ou des diminutions de prix, exigent des soins importants et assidus. Pour le désargenteur au zinc, l'achat de cette dernière matière première réclame également son attention, car la qualité du métal influe notablement sur la rapidité et la facilité du travail.

Nous examinerons successivement les conditions du marché des trois métaux, en ce qu'elles peuvent avoir d'important pour notre question.

A. *Marché du plomb doux.*

199. Les oscillations du marché de plomb, si régulier depuis l'année 1845, ont été considérables dans ces dernières années, à la suite d'événements, peu définis encore.

La production en 1845 était moitié de ce qu'elle est aujourd'hui : la tonne de plomb valait alors moyennement : 18 £ st., soit 450 francs environ.

La période d'équilibre si longue, qui a suivi, était due à une consommation parallèlement croissante avec la production ; le prix s'est même alors élevé 22 £ st., soit 550 francs par tonne, prix voisin de la moyenne de la période quinquennale : 1872-1877 (voir plus loin). En cette année 1877, se dessine nettement une dépréciation considérable, que beaucoup de personnes ont attribuée à un excès de production. Toutefois, la coïncidence très frappante d'une dépréciation, non pas particulière aux plombs, mais *générale à tous les métaux* sans exception, dépréciation qui dura depuis 1877 jusqu'en 1881 (époque à laquelle le prix du plomb est descendu en Angleterre à 15 £ st., soit 375 francs la tonne), établit que

1. En Espagne, les plombs argentifères avec les sparteries destinées à la fabrication du papier, les soudes brutes, le soufre, etc., constituent les principaux éléments de retour des charbons et machines : les minerais de fer et les fruits quelquefois.

la cause est indépendante, jusqu'à un certain point, de la production et de la consommation du métal : ce sont cependant là, en général, les vraies causes de variations des prix des marchandises. D'ailleurs, il est vraisemblable que la production depuis ce temps a plutôt diminué, précisément à cause de la baisse. En tout cas, la production ne s'est nullement augmentée, dans ces trois dernières années, tandis que le plomb a reçu de nouvelles applications industrielles et que sa consommation tend plutôt à grandir encore. Aujourd'hui le mieux n'est même pas relatif. Les prix actuels sont de £ 14 — 2 — 6 l'anglais et £ 13 — 17 — 16 l'espagnol, soit francs 353,12 et 346,87 la tonne respectivement, en Angleterre; et ces prix, dans les Bourses où se cote le plomb, ne sont nullement en rapport avec les *prix de revient usiniers,* qui, en réalité, *devraient être les régulateurs de la cote.*

200. Voici les prix moyens de la tonne de plomb, en livres sterling et centièmes, à la *Bourse de Londres* en 1880.

Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	MOYENNE.
£ 19,40	19,01	17,23	16,66	15,37	14,90	17,095
Juillet.	Août.	Septembre.	Octobre.	Novembre.	Décembre.	MOYENNE.
£ 15,80	16,46	16 »	15,49	15,42	15,21	15,730
			Moyenne de l'année 1880.			£ 96,91

Soit 422 fr. 75 la tonne (environ).

201. Les prix des *Bourses de Paris et Rotterdam,* par 1000 kilogrammes, durant la même période, et les moyennes tirées des ventes faites sur le marché de Cologne, se trouvent consignés dans les trois colonnes du tableau suivant :

MOIS (1880)	PARIS	ROTTERDAM		COLOGNE	
	Francs.	Florins [1]	Francs	Marcs [2].	Francs.
Janvier	489 »	225,60	479,40	370 »	462,50
Février	487,50	221,80	477,52	365 »	456,25
Mars.	451,25	197,40	419,47	340 »	425 »
Avril . , ...	331 »	200 »	425 »	330 »	412,50
Mai	381,25	181,20	385,05	312 »	390 »
Juin.	381,25	172,40	366,35	305 »	381,25
Moyenne . . .	436,87	199,70	424,40	337 »	421,25
Juillet.	401 »	186,80	396,95	305 »	381,25
Août.	416,87	187,40	398,22	307,50	384,37
Septembre	396,25	180 »	382,50	302 »	377,50
Octobre	390,60	178,60	379,72	292,50	365,62
Novembre	390,62	175,20	372,50	290 »	326,50
Décembre	382 »	176,60	375,27	285 »	356,25
Moyenne . . .	396,25	180,79	384,16	297 »	371,25
MOYENNE DE L'ANNÉE.	416,55	190,25	404,28	317 »	396,25

1. Le florin 2 fr. 25.
2. Le marc 1 fr. 25.

202. Voici quels ont été les chiffres *moyens* du prix du plomb, dans les 19 dernières années, pour l'Angleterre, d'après M. Reuver, de Mechernich.

ANNÉES	PRIX DE LA TONNE A LONDRES		MOYENNE
	Livres sterling.	En francs.	
1862	20,80	520 »	De 1862 à 1870. 502fr,54
1863	20.80	520 »	
1864	21,60	540 »	
1865	20,10	502,50	
1866	20,50	512,50	
1867	19,55	488,75	
1868	19,52	483 »	
1869	19,52	488 »	
1870	18,65	466,25	
1871	18,20	455 »	De 1871 à 1870 : 491fr,35
1872	20 »	500 »	
1873	23,30	582,50	
1874	22,10	552,50	
1875	22,47	561,75	
1876	21,64	541 »	
1877	20,56	514 »	
1878	16,70	417,50	
1879	14,82	370,50	
1880	16,75	418,75	

Nous trouvons, dans les *Annales des Mines*, un résumé de M. Voisin, fait d'après

la statistique annuelle de M. R. Hunt, dont les recueils si consciencieux font autorité dans la matière. Nous remarquons qu'il y a une différence d'environ 8 francs dans les chiffres de M. Voisin sur ceux de M. Reuver, ce qui tient, sans doute, à la conversion respective des livres sterling en francs et en marcs.

Le tableau qui suit, dans la première colonne, indique les prix de la tonne de plomb doux, marques courantes, pendant les années 1859 à 1871 ; dans la seconde colonne, la différence entre les deux auteurs, qui est en moins pour les chiffres de M. Voisin ; dans la troisième, les prix spéciaux moyens de la marque W. B. (William Blackett), qui jouit d'une préférence constante sur le marché anglais ; dans la quatrième enfin, l'excédent de prix de cette marque spéciale sur les marques courantes. Cet excédent ou boni varie de 24 francs à 61 francs par tonne, ce qui s'explique assez difficilement.

ANNÉES	PRIX DE LA TONNE — Marques courantes.	Différence entre le prix de M. Reuver et M. Voisin, en moins	PRIX DE LA TONNE — Marque W. B.	Excédent par tonne de la marque W. B. sur les marques courantes.	
1859	549,17				
1860	549,02				
1861	512,11				
1862	517,14	2,86			
1863	511,80	8,20			
1864	531,49	8,51			
1865	494,58	7,92	524,11	29,53	Cet excédent tend à disparaître; il n'est maintenant que de 7 shellings = 8fr75, par T.
1866	504,42	8,08	557,32	52,90	
1867	481,04	7,71	542,55	61,51	
1868	475,51	7,49	524,52	49,01	
1869	469,36	8,64	507,80	55,44	
1870	458,90	7,35	582,89	28,99	
1871	447,83	7,17	489,04	41,21	

203. La figure 54 représente les variations de prix, sous forme graphique, faciles à saisir d'ensemble : le marché anglais étant le régulateur des autres marchés pour le plomb, le diagramme tracé correspond au prix de la tonne anglaise évaluée en francs. Le tracé de 1859 à 1862 est celui qui résulte des chiffres de M. Voisin, le reste de la courbe de 1862 à 1880 correspond aux chiffres de M. Reuver. Les baisses successives de 1859 à 1871, et une nouvelle baisse plus intense encore de 1873 à 1879 sont caractéristiques et frappantes. Le premier relèvement se fait en 1863, insignifiant, car la baisse continue à se faire par saccades successives ; le second relèvement a lieu, un an après la guerre d'Allemagne, pour donner lieu à une chute formidable, qui a fermé bien des usines ; un troisième relèvement a lieu en 1879, qui est suivi d'une baisse non tracée sur le diagramme et qui persiste encore en ce moment.

204. De la comparaison des chiffres présentés, on peut déduire les influences des distances et de quelques autres éléments, d'un marché à l'autre. Ainsi :

La moyenne de Londres étant, pour l'année 1880, de francs : 422,75
Celle de Paris de 416,55

Soit francs 416,55

cette somme par tonne représente assez exactement les différences diverses qui existent par suite des transports (commissions comprises), des poids distincts de la tonne et de l'influence des changes.

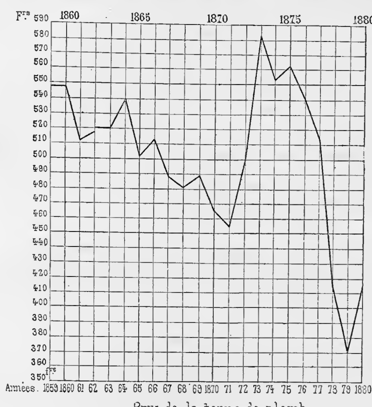


Fig. 54.

La différence de cote entre Paris et Marseille est également à peu près constante : de francs 23 par tonne.

La différence de cote avec les marchés de Rotterdam et Cologne est par tonne de francs 18,47 et 26,50 respectivement, c'est-à-dire 3 fois et 4 fois la différence de Londres sur Paris.

Le prix de Cologne, si bas, tient sans doute à la concurrence active des diverses sociétés productrices de plomb, situées le long du Rhin.

De ce qui précède on peut conclure, d'une manière assez générale mais qui ne doit point servir de règle pour les calculs d'exécution commerciale et seulement comme renseignement approximatif, que si A désigne le prix en francs de la tonne de 1000 kilogrammes, cote anglaise, le prix de Paris est de (A — 6 fr. 20) ; celui de Rotterdam de (A — 18 fr. 50) ; celui de Marseille de (A — 23 francs), et celui de Cologne de (A — 26 fr. 50).

205. Voici la copie d'un compte de vente de plombs doux pour 100 tonnes envoyées d'Espagne (*Villaricos*) à Newcastle-on-Tyne, qui peut servir de type pour les frais, type parallèle au compte de vente de plombs argentifères présenté plus haut (184), et choisi expressément pour la facilité de nos déductions ultérieures.

Compte de vente à 100 tonnes de plomb doux.

Valeur de 99^t — 4 quart — 2^{qqr} — 25^{lb} de plomb doux (99,75 % du poids brut = 0,25 % de déchet), à £ st. 16 — 10^{sh} — » par T .				1637	7	10
A déduire :						
a/ Fret pour 100^t.	£ 39	18	»	71	14	8
b/ Assurances £ 1637 et police à 6^d 1/8. .	5	»	»			
c/ Frais de port, droits de rivière, débarquement.	10	»	»			
d/ Diverses dépenses; voyages aux docks .	»	8	8			
e/ Commission de vente et courtage 1 %.	16	8	»			
Valeur nette : £ st.				1565	13	2

Ces frais, — qui peuvent s'appliquer facilement à une expédition quelconque, — sauf variation du fret, représentent donc 4,58 pour 100 du plomb doux. Le désargenteur espagnol économise de fait la différence sur les 13 pour 100 signalés (185), c'est-à-dire 8,62 pour 100, en désargentant sur place et n'envoyant que le plomb doux sur le marché anglais.

206. Les plombs doux retiennent toujours une petite quantité d'argent. Sous ce rapport, les usines de pattinsonnage et de zingage sont à peu près sur le même pied : toutefois le degré d'appauvrissement dont certaines usines font montre est souvent loin d'être atteint. On trouve assez souvent 45 à 50 grammes d'argent dans la tonne, si bien on en rencontre aussi, mais bien rarement, qui descendent à 5 grammes. La moyenne paraît osciller pour les plombs des deux méthodes entre 15 et 25 grammes à la tonne.

Voici du reste une liste assez complète des diverses compositions chimiques des plombs doux ayant une certaine célébrité ou réputation.

La plus grande partie de ce travail est empruntée à la *Métallurgie du Dr Percy* et à celle de M. Bruno Kerl. Ce tableau se divise en 7 sections, savoir :

1°) Plombs doux des usines d'Autriche-Hongrie.
2°) — — de Prusse (district du Hartz).
3°) — — d'Angleterre, marques courantes.
4°) — — de Carinthie.
5°) — — de France.
6°) — — de Belgique et Prusse rhénane.
7°) — — de divers pays : Espagne, Italie, etc.

En outre de ces divisions, nous avons distingué trois classes de plombs :
a) Plombs sortant du pattinsonnage.

b) Plombs doux sortant du zingage.
c) Plombs *durs* ou *regulus* ou *laques* également livrés au marché et
d) Plombs divers (litharges), au coke, au charbon de bois, et plus ou moins doux.

I. Autriche-Hongrie.

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	Tarnowitz (1)	Przibram (2)	Joachimsthal (3)	Nagybanya (4)	Schemnitz (5)	Kreuznach (6)	Neushol (7)
Cuivre. . . .	0,001.3	0,083	0,078	0,082	0,055	0,720	0,900
Antimoine. .	22.0[1]	traces	96	traces	285	209	166
Fer.	1.4	traces	traces et nikel	»	»	»	traces
Zinc.	6.6	»	»	»	»	»	traces
Argent. . . .	1.5	14	47	36	2	»	2
Bismuth. . .	»	»	240	»	»	»	»
Soufre. . . .	»	traces	traces	traces	»	»	traces

(1) Analyse du Laboratoire Royal de Clausthal. (2) (3) (4) (5) (6) (7) Analyses du Bureau Impérial des Essais à Vienne (M. von Lill).

Une analyse de Przibram, au pattinsonnage de MM. Luce et Rozan, donne comme moyenne :

Cuivre.	0,000,95
Antimoine.	0,000,79
Fer.	3,70
Zinc	1,20
Argent	0,85
Bismuth.	»
Soufre.	»
Arsenic.	traces
Nickel.	0.000,06

b) PLOMBS DU ZINGAGE

	Przibram	
Cuivre	0,000,14	
Antimoine.	38	
Fer.	7,91	
Zinc.	0,32	
Argent	0,33	
Bismuth.	0,96	
Nickel.	traces	
Arsenic	traces	

c) PLOMBS DURS

	Tarnowitz (8)	
Cuivre	0,157	Avec traces de fer.
Antimoine.	0,554	
Argent[2].	0,007	

(8) Analyse faite par M. von Lill au Bureau Impérial des Essais à Vienne.

1. Les zéros sont supprimés, les chiffres indiquent des millièmes et fractions décimales de millièmes *pour cent*. Ex. : 0,022715 s'écrit : 22.715.
2. Dans cette analyse de Tarnowitz figurent de l'antimoine et assez de zinc; en général les plombs n'en tiennent point. [(M. Grüner, p. 11, not. add.)]

II. Prusse (Hartz).

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	Lautenthal (9)	Lautenthal (10)	Altenau (11)	Altenau (12)	Clausthal (13)
Cuivre . .	0,000 96	0,037.4	0,026	0,038.7	0,039.6
Antimoine. .	»	1 6	22	1.3	0,002.5
Fer	3	44.0	15	46.0	5.1
Zinc	traces	»	traces	»	1.0
Argent. . .	»	1.9[illegible]	»	2.30	2.34
Bismuth . .	»	»	»	»	
Soufre . . .	»	»	»	»	

(9) Analyse de M. Streng.
(10) Analyse du Laboratoire Royal de Clausthal.
(11) Analyse de M. Hahn.
(12) Analyse du Laboratoire Royal de Clausthal.
(13) Analyse du Laboratoire Royal de Clausthal.

La moyenne des plombs du haut Hartz est la suivante :

Cuivre	de 0,012	à 0,026	Fer	0,004	0,035
Antimoine.	0,016	0,040	Zinc.	depuis traces à	0,009

b) PLOMBS DU ZINGAGE

	Lautenthal (14)	Lautenthal (14 *bis*)	Altenau (15)	Clausthal (16)
Cuivre . . .	0,005.1	0,000.02[illegible]	0,007.0	0,007.1
Antimoine. .	34.0	.052	4.9	2.5
Fer	130 0	.007	200.0	110.0
Zinc	12.0	traces	8.0	0.8
Argent . .	130.0	»	100.0	130.0

(14), (15) et (16) Analyses du Laboratoire Royal de Clausthal.
(14 *bis*) Analyse de MM. Wadding et Braüning.

La moyenne des plombs du haut Hartz est la suivante :

Cuivre . . .	de 0,001,413	à 0,002,022	Argent. .	0,460	0,721
Antimoine. .	5,698	3,335	Bismuth. . .	5,487	3,650
Fer.	2,289	1,229	Nickel . . .	0,680	0,707
Zinc	0,834	0,776			

c) PLOMBS DURS (RÉGULES)

	Clausthal (17)
Cuivre	0,027
Antimoine.	138
Fer.	20

(17) Analyse de M. Lehzen.

d) PLOMBS DIVERS

	CLAUSTHAL De litharges (18)	CLAUSTHAL Par fusion au coke (20)	CLAUSTHAL Par fusion au charbon de bois (19)
Cuivre	0,057	0,072	0,067
Antimoine.	99	178	46
Fer.	7	1	1
Zinc	traces	»	traces

(18) Analyse de M. Strang.
(19) Analyse de M. Hahn.
(20) Id. id.

III. Angleterre.

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	Best selected William Blackett W. B. (22)	London Lead Cy Best selected (21)	Pontifex et Wood selected (23)	
Cuivre	0,023.6	0,318.0	0,758.0	(21) Lab. Royal de Clausthal.
Antimoine	5.8	5.9	3.2	(22) Id.
Fer	2.8	1 7	2.2	(23) Id.
Zinc	1.8	3.7	3.2	
Argent	1	5	2.0	

IV. Carinthie.

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	Villach (24)	
Cuivre	0.002.1	(24) Lab. Royal de Clausthal.
Antimoine	5.2	
Fer	2.5	
Zinc	2.2	
Argent	traces	

V. France.

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	St-Louis (Marseille) (25)	Rouet (Marseille) (26)	Pontgibaud (27)	
Cuivre	0,001.7	0,002.0	0,008	(25) Anal. de l'auteur.
Antimoine	7.2	6.0	7.1	(26) Id.
Fer	2.1	2.2	traces	(27) Id.
Zinc	3.1	0.7	1.6	
Argent	0.27	0.35	0 31	

b) PLOMBS DE ZINGAGE

	Havre (Rothschild frères) (28)	
Cuivre	0,003.3	(28) Analyse de l'auteur.
Antimoine	6.3	
Fer	0.7	
Zinc	2.1	
Argent	0.55	

VI. Belgique et Prusse Rhénane.

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	Stolberg (29)	Stolberg (30) en 1869	Eschweiller (31) en 1867	Call (Herbst frès) (32) en 1867	Mechernich (33) en 1869	Braubach (Fede et Cie) (34) en 1869
Cuivre. . . .	0,038.3	0,018.70	0,050.1	0,005.1	0,002.43	0,001.9
Antimoine.	5.0	2.40	2.1	4.5	1.18	26.59
Fer.	2.4	2.66	0.8	2.0	0.90	1.29
Zinc. . . .	1.8	»	»	»	»	»
Argent . . .	2.5	4.40	1.00	2.5	»	3.95
Bismuth. . .	»	traces	»	»	»	»
Cadmium . .	»	»	traces	»	»	»
Arsenic . .	»	»	»	traces	»	»

(29), (30), (31), (32), (33) et (34) Analyses du Laboratoire Royal de Clausthal.

Un grand nombre d'analyses de Stolberg (1873 à 1874) donne comme moyenne de métaux étrangers ou antimoine, fer, zinc et argent, 0,00605.

b) PLOMBS DU ZINGAGE

	Commern (Pirath et Yung) (35) en 1869	Call (Herbst frès) (36) en 1870	Mechernich (37) en 1870
Cuivre	0,002.68	0,000.54	0,002 50
Antimoine.	9.21	0.70	3.10
Fer	1.21	2.10	1.70
Zinc	traces	»	2 60
Argent	2.75	2.75	0.55

(35) Analyse de Rosher.
(36) et (37) Analyses du Laboratoire Royal de Clausthal.

La moyenne des plombs de Mechernich donne les résultats suivants :

Cuivre.	de 0,001,14	à 0,001,06	Zinc.	»	»
Antimoine. . .	4,58	6,14	Argent. . . .	0,04	0,07
Fer.	6,68	0,78			

VII. Espagne, Italie.

a) PLOMBS PATTINSONNÉS

	Real Asturiana (38) en 1868	Carthagène (Escombreras) (39) en 1882	Linarès (Pozo ancho) (40) en 1882	Spezzia (41) en 1882
Cuivre . .	0,000.57	0,003 0	0,006	0,001.1
Antimoine. .	1.33	7.0	0.1	5.0
Fer.	1.24	0 70	traces	1.0
Zinc	0 08	1.06	»	traces
Argent . . .	0.40	0 32	0 01	0.61
Soufre . . .	»	»	traces	traces

(38) Analyse du Laborat. Royal de Clausthal.
(39), (40) et (41) Analyses de l'auteur.

b) PLOMBS DU ZINGAGE

	Aguilas (42) en 1882	Carthagène (Santa Lucia) (43) en 1882	Sampierdarena (44) en 1865	
Cuivre	0,000.2	0,001.7	0,003.1	(42), (43) et (44) Analyses de l'auteur.
Antimoine	1.0	2.7	1.6	
Fer	traces	1.3	1.9	
Zinc	0.04	0.18	1.07	
Argent	0.19	0.41	0.55	

c) PLOMBS DURS (LAQUES)

	Carthagène (Santa Lucia) (45) en 1882	Carthagène (Escombreras) (46) en 1882	
Cuivre	0 021.7	0,175	(45) et (46) Analyses de l'auteur.
Antimoine	0,528	0.121	
Fer	0,682	0,714	
Zinc	»	0,007	
Argent	0,009.8	0,007.5	
Arsenic	0,001	»	
Soufre	traces	traces	

Quand nous traiterons du *Raffinage des plombs*, nous indiquerons diverses autres analyses et nous insisterons sur les difficultés pratiques d'une épuration complète des plombs destinés à certains usages (céruse, minium, des cristalleries, tuyaux, chambres pour la fabrication de l'acide sulfurique, le laminage des feuilles, etc.

Pour terminer ce paragraphe des plombs doux, nous ajouterons que, quoiqu'il manque plus d'une analyse de plombs réputés de qualité supérieure dans le résumé ci-dessus, ce dernier permettra cependant au lecteur de faire d'utiles comparaisons et de se rendre compte des limites d'impuretés que le plomb peut contenir pour entrer dans la consommation comme bonne marque. Toutes les fois qu'il s'agit de faire connaître et juger une marque, le plus court moyen est de faire analyser par un expert des échantillons pris sur plusieurs saumons de la marque et de faire faire par le même une comparaison comme composition chimique avec des types de fabrication reconnus excellents par le marché.

B. *Marché des lingots d'argent.*

207. Le marché de l'argent a fourni récemment des grandes oscillations causées par l'adoption exclusive, de la part du gouvernement allemand, de l'étalon monétaire d'or unique.

Cette décision était d'autant moins à attendre que la production des mines d'argent de l'Allemagne était pour ainsi dire une industrie nationale, même gouvernementale; cette nation était donc fortement intéressée à conserver le double étalon monétaire [1].

1. J'ai examiné cette question dans une petite publication faisant suite à mon livre : *les Métaux précieux considérés au point de vue économique*, intitulée *Études économiques : la question monétaire*, 1874.

La baisse a été de 15 pour 100 du coup, et les prix ont été, en 1880, encore un peu plus bas ; en France, les prix se maintiennent et se règlent assez exactement sur le marché allemand.

Le lecteur trouvera au § IV (*Variations des prix*) divers renseignements relatifs au métal argent. La question générale de statistique étant du domaine de la métallurgie de l'argent, nous le renvoyons à cette partie de l'*Encyclopédie chimique*. A la page 334 de l'ouvrage : « Les métaux précieux considérés au point de vue économique », il trouvera également des renseignements détaillés, avec diagrammes correspondants, sur le prix moyen du kilogramme d'argent fin dans les époques passées.

Nous nous contentons ici de donner le tableau du prix du kilogramme d'argent en Allemagne, durant l'année 1880 :

			Marcs.	Francs.	Moyenne.
208. Mois de l'année 1880	Janvier	Prix moyen : du kilogramme d'argent	154,75	193,44	196fr,96
	Février		153,15	191,43	
	Mars		154,20	192,75	
	Avril		154,05	192,56	
	Mai		153,80	192,25	
	Juin		156,30	195,37	
	Juillet	Marcs : 153,90	154,40	195,50	193fr,01
	Août		155,70	194,62	
	Septembre		153,85	193,31	
	Octobre		152,25	190,31	
	Novembre		152,35	190,44	
	Décembre		152,10	190,12	

209. Les cours de l'argent de Paris et Marseille se règlent comme suit :

222 fr. 22, prix du kilogramme d'argent à $\frac{1000}{1000}$, d'après le rapport monétaire légal de 15 1/2, entre l'argent pur et l'or fin.

Il y a d'ailleurs : 3 fr. 47 à déduire, pour frais de monnayage : 218,75 restent nets comme valeur du kilogramme à $\frac{1000}{1000}$.

Le cours moyen de l'année 1881 a été 13,50 pour 100 de baisse ; ce qui met l'argent fin commercial au prix de francs : (218,75 — 29,509) = 189 fr. 24 le kilogramme. La différence sur le prix allemand est de 3 fr. 79 en moins, due aux frais de transport des lingots d'argent et aux commissions.

Le cours de Londres est en général encore moins élevé de quelques francs. L'argent fin se paye, en ce moment, l'once troy à 56 pence $\frac{12}{16}$, c'est-à-dire à 56d,125. Ce qui correspond à 5 fr. 845 l'once troy de 31gr,103, soit à francs : 187,90 les 1000 grammes ou le kilogramme : c'est 1 fr. 32 de moins qu'en France. Il faut déduire en outre les frais de transport et commission, qui font quelquefois descendre notablement le prix anglais au-dessous de celui de France et d'Espagne.

210. Dans la plupart des usines, le transport de l'argent en lingots sur le marché monétaire donne lieu aux frais suivants :

a/ Transport des lingots et emballage ;
b/ Essai par voie humide des titres sur le lieu du marché
c/ Assurance ;
d/ Commission.

Pour l'Espagne, les frais moyens par 100 kilogrammes de lingots, estimés 22 200 francs, sont les suivants (Nous prenons encore ici ce pays pour type, puisqu'il occupe le premier rang comme producteur d'argent extrait des plombs argentifères [1]):

a/ Transports à Madrid	20 fr.	»	127 fr. 75, soit :
b/ Essai et titrage.	5	»	
c/ Assurance ($^1/_{32}$ ‰)	75	»	
d/ Commission (0,25 ‰)	27	75	

de 1 fr. 27 à 1 fr. 30 par kilogramme d'argent fin ; ce prix peut-être admis comme moyenne minima, pour tous autres points d'usines où il n'y a pas d'hôtel monétaire.

C. *Marché des saumons de zinc.*

211. Les zincs les plus purs sont les américains, qui ne contiennent ni cadmium, ni arsenic. Voici d'ailleurs une liste des analyses faites sur les diverses sortes commerciales, qui presque toutes contiennent une proportion variable de plomb et d'arsenic : les zincs belges ont la réputation de ne tenir que 1/3 pour 100 de plomb et seulement 0,000 097 d'arsenic.

PROVENANCES	PLOMB	CADMIUM	FER	ARSENIC	ZINC
Zinc de Silésie (1)	2,393	»	0,136	traces	97,471
— Bleiberg (1)	1,563	0,282	0,101	traces	98,054
— Pennsylvanie (1)	»	»	0,018	traces	99,982
— New-Jersey (1)	»	»	0,024	traces	99,976
— La Salle (1)	0,078	0,078	0,041	traces	99,378
— Swansea (2).	2,852	0,091	0,613	0,017	96,447

(1) P. Schutzenberger (Chimie). (2) Analyse de l'auteur.

Les zincs de seconde fusion contiennent jusqu'à 6 pour 100 de plomb et 4 pour 100 d'étain : l'étain est tout à fait nuisible à la qualité du zinc employé pour enlever au plomb l'argent, dans le zingage. Les principales usines à zinc en France sont celles d'Auby-lès-Douai (Nord) ; Viviez (Aveyron) appartenant à la Vieille-Montagne, et Bousquet d'Orb (Hérault) à la Société anonyme des zincs français.

1. Il nous a paru nécessaire, pour l'homogénéité des calculs ultérieurs des prix de revient et leur comparaison entre eux, d'adopter un type unique et fixe qui serve de base commune d'appréciation.

Les zincs bruts, généralement employés en Espagne, proviennent de la *Real Compania Asturiana*, en concurrence avec les zincs anglais (Swansea, Ripley, etc.) et les zincs belges (Vieille-Montagne) et silésiens; en Angleterre, Belgique, Silésie, les marques locales sont évidemment préférées. En France, presque tout le zinc consommé est de la Vieille-Montagne et quelque peu de Silésie.

212. D'après le Rapport sur l'Exposition de Vienne, cité par M. P. Schützenberger, la production de zinc, en 1872, est d'au moins 129 000 tonnes. D'après la statistique générale de France, la production totale de 1880 était de 190 940 tonnes et en 1881 de 247 071 tonnes, en y comprenant les États-Unis[1]. Il y a décroissance dans la production, car les minerais (les calamines, et même les blendes) commencent à se raréfier. Pour de plus amples détails, nous renvoyons le lecteur à la « Métallurgie du zinc » de l'*Encyclopédie chimique*.

§ IV. VARIATIONS DES PRIX.

213. A. *Variations des prix du plomb.*

Nous avons indiqué, dans le paragraphe précédent, deux faits : 1° les oscillations, presque toutes en baisse, de la valeur du plomb, depuis 1859, donnant une moyenne de 526 francs dans 21 années, moyenne qui est descendue, pour les 7 dernières années du tableau (202), à 483 francs ; 2° que cette baisse n'est point justifiée par un manque d'équilibre entre la production et la consommation et de plus coïncide avec une baisse générale des autres métaux.

Comme cette série de faits se rapporte à de longues périodes de temps et présente un caractère de constance, il faut conclure à une cause spéciale : car, comment se ferait-il que, sans raison apparente de variation dans les termes principaux qui constituent la valeur, le rapport de l'offre à la demande, descende et diminue brusquement, en donnant lieu à des dépréciations subites et prolongées du prix du plomb, depuis 1873 ?.

Cette baisse du plomb, depuis l'époque terminale de l'étude qui précède jusqu'à

1. Ce dernier chiffre se répartit comme suit.

PAYS	TONNES	VALEUR MILLIONS	PRIX MOYEN DE LA TONNE DE ZINC
Silésie	105,350	38,882	369 fr.
Saxe	200	0,710	385
Belgique	69.800	26,716	383
France	18.509	7,429	401
Grande-Bretagne	15.171	6,370	420
Autriche-Hongrie	4,119	1,771	480
Espagne	4,221	1,781	422
Russie	4,701	»	»
États-Unis	250,000	»	

ce jour, a d'ailleurs été en croissant encore ; elle s'accentue chaque jour davantage et d'une manière sérieusement inquiétante pour les mines et usines engagées dans l'industrie du plomb.

Pour en donner une idée, nous traçons le cours du plomb sur le marché anglais, pendant le premier semestre de l'année courante 1883.

Le tableau graphique (Planche III) représente en livres sterling les prix extrêmes de la tonne du plomb anglais (partie supérieure du tracé) et de la tonne de plomb espagnol (partie inférieure du tracé).

Les cours moyens, maximum et minimum du jour, pour chacune des deux provenances, sont indiqués et résumés en chiffres, dans le tableau suivant :

DATES	PRIX PAR TONNE EN LIVRES STERLING A LONDRES			
	PLOMB ANGLAIS		PLOMB ESPAGNOL	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
1882. 25 Décembre. .	13 — 10 — »	14 — » — »	13 — 5 — »	13 — 7 — 6
1883. 2 Janvier. . .	14 — » — »	14 — » — »	13 — 5 — »	13 — 7 — 6
9 . . .	13 — 12 — 6	14 — « — »	13 — 5 — »	13 — 7 — 6
16 .	13 — 10 — »	13 — 15 — »	13 — 2 — 6	13 — 5 — »
23 . .	13 — 10 — »	13 — 15 — »	13 — 5 — »	13 — 7 — 6
30 . .	13 — 12 — 6	13 — 15 — »	13 — 5 — »	13 — 7 — 6
12 Février. . .	13 — 10 — »	13 — 15 — »	13 — » — »	13 — 1 — 3
19 . . .	13 — 5 — »	13 — 15 — »	13 — » — »	»
26 . . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — 2 — 6	»
5 Mars . . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — 2 — 6	13 — 5 — »
12 . . .	13 — 7 — 6	13 — 10 — »	13 — » — »	»
19 . . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — 2 — 6	13 — 5 — »
25 . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — 2 — 6	13 — 5 — »
4 Avril. . . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — 2 — 6	13 — 3 — 9
10	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — 2 — 6	13 — 3 — 9
18 . . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — » — »	13 — 2 — 6
25 . . .	13 — 7 — 6	13 — 12 — 6	13 — » — »	13 — 1 — 3
3 Mai	13 — 5 — »	13 — 10 — »	12 — 17 — 6	13 — » — »
9	13 — 5 — »	13 — 7 — 6	12 — 15 — »	12 — 17 — 6
21	13 — 2 — 6	13 — 5 — »	12 — 15 — »	12 — 17 — 6
28	13 — » — »	13 — 5 — »	12 — 12 — 6	12 — 15 — »
4 Juin. . . .	12 — 17 — 6	13 — 2 — 6	12 — 12 — 6	12 — 15 — »
11	12 — 15 — »	13 — » — »	12 — 10 — »	»
19 . . .	12 — 15 — »	13 — » — »	12 — 10 — »	12 — 12 — 6

En examinant les tracés, on voit qu'ils sont parallèles dans leur mouvement de baisse; pour le plomb anglais, cette baisse descend, dans le semestre, de £ st. 14 à £ 13 et, pour le plomb espagnol, de £ st. 13-7 à £ st. 12-12 ; c'est en moyenne 1 £ st. en 6 mois : 25 francs par tonne.

La valeur totale est par suite descendue du prix de 526 francs, prix normal ancien, à 483 francs d'abord et aujourd'hui à 378 francs, et, pour le plomb espagnol, à 320 fr. 67; c'est 30 pour 100 de dépréciation.

214. La hausse, qui s'était déclarée rapide un moment, à la fin de 1879 et au

commencement de 1880, n'a point duré et la désillusion a produit de sérieux déboires dans certaines usines.

Ces oscillations ont été interprétées comme correspondantes à des arrivages d'Amérique; il est plus exact de les attribuer à l'absence d'exportations de plomb pour ce continent, qui consomme en effet maintenant peu de plombs européens (depuis dix ans environ). Les importations européennes en Amérique ont été en déclinant et elles sont presque nulles aujourd'hui. Il pourrait même arriver que bientôt le continent nouveau nous expédie des saumons de plomb, comme il le fait déjà de ses lingots d'argent. Pour cette raison, le commerce européen doit activement rechercher de nouveaux débouchés pour combler la lacune américaine.

Ces oscillations anormales ne prouvent qu'une chose : c'est que n'étant plus exclusivement fonction de la production et de la consommation réelle, elles ne peuvent être que le résultat de balances de spéculations faites par certains groupes d'intermédiaires et de détenteurs. Ceux-ci, n'ayant aucune raison de tenir grand compte, dans leurs agissements, des frais de production, spéculent sur les plombs, comme ils spéculent sur les pétroles, les suifs, les saindoux, etc., en un mot sur un équivalent plus ou moins indirect de l'argent monnayé; ils n'obéissent par suite qu'à leur intérêt de financier, qui est le gain. Ces groupes ou syndicats dominent tous les marchés importants du plomb, et il n'est guère douteux que l'on ne pourrait se soustraire à leurs puissantes manœuvres que si l'on évitait, si cela était faisable, leur concours et si les usines productrices s'adressaient directement aux consommateurs réels.

215. Telle est — c'est du moins notre conviction — la principale cause de la dépréciation continue et prolongée du plomb, et, notons-le bien, des métaux en général, depuis 1873, c'est-à-dire depuis dix ans.

Si la consommation américaine a disparu, d'autres applications ont surgi qui compensent ce manque ; les produits des usines ont actuellement plutôt une tendance à la raréfaction, conséquence de la diminution de richesse dans les gisements, des envahissements d'eau, des accroissements de profondeurs, etc. ; de sorte que les vraies causes primordiales, qui influent logiquement sur les offres et sur les demandes et règlent la valeur, sont tout à fait masquées, modifiées et dénaturées par la spéculation[1].

Le marché général monétaire et de banque domine celui des marchandises, de quelque nature qu'elles soient ; ces marchandises ne sont plus considérées que comme étant la correspondance d'une certaine quantité d'argent ou d'or, variable avec une foule de circonstances commerciales et financières, et par conséquent elles subissent les fluctuations de leur propre marché et celles dominantes des métaux précieux. Ce sont deux couches ou zones atmosphériques voisines, qui réagissent l'une sur l'autre; l'une supérieure, dont les courants sont mis en mouvement par les masses monétaires, avec les changes et agios qu'elles produisent, et accompagnées de contre-coups corrélatifs sur la couche inférieure, formée par les marchandises qui s'échangent contre les monnaies. Les courants spéciaux de cette seconde

1. Voir page 212 et suivantes : Valeur et prix, *Les Métaux précieux considérés au point de vue économique.*

zone sont multiples, variés, soumis eux-mêmes à des accidents secondaires, mais subordonnés, somme toute, à ceux de la couche supérieure. Cette image nous paraît rendre un compte assez exact des fluctuations capricieuses et presque inexplicables des valeurs du plomb.

216. En descendant maintenant dans l'atmosphère spéciale de la marchandise non monétaire, il est évident que l'un des termes principaux de la valeur, c'est l'offre : l'offre en plomb est régie surtout par la production des usines. Quelques détails sur la production du plomb dans le globe conviennent donc ici, parce qu'ils intéressent le désargenteur, au plus haut degré, en ce que l'influence des plombs des autres producteurs sur le marché et les prix est capitale, quoique subordonnée au courant des métaux précieux : de plus, la circonstance spéciale d'avoir à traiter l'argent, l'un des métaux monétaires, précisément associé au plomb, rend cette étude doublement nécessaire.

D'après les nombreux renseignements statistiques que nous avons pu réunir, en puisant à diverses sources, nous avons construit trois tableaux graphiques, planche IV : le premier, figure A, donne la courbe de production pour les pays producteurs les plus importants : l'Espagne, la Grande-Bretagne, l'Allemagne, la France et l'Italie, par ordre d'importance ; le second, figure B, donne la courbe de production pour les pays producteurs moyens : la Belgique, l'Autriche et la Russie ; enfin le troisième, figure C, donne la courbe pour les autres pays produisant fort peu de plomb.

L'origine des chiffres fournis par les différents auteurs est indiquée du reste dans les résumés ci-après.

217. I. *Espagne*.

Les données que nous avons sur l'Espagne sont tirés de la *Revista Minera* pour la plupart. Le chiffre officiel de 69 000 tonnes pour 1867 est celui qui est consigné dans les *Annales du Commerce extérieur de la France ;* il faut en déduire le plomb exporté par l'étranger (pour ne pas le compter deux fois), savoir :

En Angleterre, 30 000^t ; en France, 22 000^t. Total 52 000^t. Il resterait à cette époque, de ce fait, de 18 à 20 000^t, dans la consommation du pays.

En 1878, d'après une statistique anglaise extraite du Journal *El Minero de Almagrera*, qui se rapproche, croyons-nous, beaucoup de la vérité, la production s'élève à 120 000^t.

L'Angleterre en prélèverait : 40 000 à 50 000^t
L'Allemagne . . . . 45 000^t
La France . . . . 18 000 à 20 000^t. Il resterait, dans le pays, en dehors de ces exportations, de 5 à 6000^t.

Pour l'année 1882, nous prenons le chiffre de 110 000^t comme base ; il se décompose en exportations pour :

L'Angleterre. 40,000t
L'Allemagne. 45,000t
La France. 18,000t
L'Espagne retiendrait . . . 7,000t, qui restent dans le pays.

Voici quelques renseignements que nous avons réunis sur la production en plombs de l'Espagne, et tirés des sources officielles.

En 1880, le nombre d'usines occupées à la fonte des minerais de plomb était de 107, dont 2 de minerais d'argent. Le nombre d'ouvriers employés était de 2662 ; la production de ces usines comportait 68 450t,60 de plomb et 65 871 kilogrammes d'argent contenu. En 1881, la production s'élève à : 82 982t de plomb pauvre, valant 25 130 894 piécettes ; 7960t de plomb argentifère, valant 5 103 400 piécettes et 24 220k d'argent, valant 4 594 884,90 piécettes[1].

Par le seul port de Carthagène, il a été exporté, en l'année suivante 1882 : plomb marchand, 11 061t ; plomb argentifère, 17 297t ; argent, 2579k ; par le port d'Aguilas : 2894t de plomb marchand ; 299t de plomb argentifère ; argent, 0 ; par celui d'Alméria : 1778t de plomb pauvre ; 2785t de plomb argentifère ; par le port de Garrucha : 3902t de plomb pauvre ; 17 317 de plomb argentifère ; par celui d'Adra : 6927t de plomb pauvre et 180t de plomb argentifère. C'est un lot de 49 035t dont 17 383t de plomb marchand et 51 652t de plomb argentifère. Comme la statistique officielle porte, pour ladite année 1882, une *Exportation* de 116 132t, valant 53 650 116 piécettes, le reste a dû sortir par les ports du nord et de l'est : nous admettons, dans le résumé, comme chiffre de production : 110 000t ; c'est, on le voit, une moyenne un peu basse.

Les usines de désargentation les plus importantes sont : à Carthagène, M. Figueroa et la Société d'Escombreras ; à Aguilas, MM. Marin et Co ; à Séville, *Pozo Ancho* ; à Malaga, MM. Heredia ; à Guarroman, près Linarès, M. Figueroa, etc.

Voici les données sur l'Espagne de la *Statistique générale de la France*, qui nous semblent toutefois très basses, pour les années 1880 et 1881 :

ANNÉES	PLOMB		OBSERVATIONS
	Tonnes	Millions	
1880	119.653	62.371	Prix moyen du plomb : 321 francs la tonne.
1881	79.808	19.482	» 244 »

218. I. *Grande-Bretagne.*

Nos renseignements sur ce pays se trouvent consignés dans le tableau suivant :

1. Les chiffres sur le plomb argentifère ne concordent guère avec les détails fournis ci-après sur les exportations officielles. 1 piecette = 1 franc environ.

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	VALEUR en millions de francs	OBSERVATIONS
1848	M. Robert Hunt [1]. Données recueillies par M. Voisin.	54.257		En 1828. la Grande-Bretagne produisait, d'après M. Leplay, 47 000 tonnes, savoir : L'Angleterre . . 45.500 L'Écosse. . . . . 1.000 L'Irlande 500
1849	Voisin.	59 654		
1850	Id.	65.460		
1851	Id.	66 334		
1852	Id.	66.000		
1853	Id.	61.964	35,148	
1854	Id.	65.029	35,435	En 1833, elle produisait : 17.500 T. d'Espagne, et 52.500 indigènes, en tout 50.000 T.
1855	Id.	66.762	36,131	
1856	Id.	74.299	35,908	
1857	Id.	70 574	35,474	
1858	Id.	69.396	36,224	
1859	Id.	63.380	35.839	
1860	Id.	64.257	34,457	Les 17 500 T. espagnoles contenaient à raison de 8 1/2 onces par tonne, 5962 kg. d'argent.
1861	Id.	66.694	34,460	
1862	Id.	70.117	34,935	
1863	Id.	69 313	36,317	
1864	Id.	68 154	31,295	
	J. Percy.	67 081		
1865	Voisin.	68.327		
	J. Percy.	67.251		
1866	Voisin.	68 469		
	J. Percy.	67 391	34,537	
1867	Voisin.	69.536		
	Keller.	69.468		
	J. Percy.	68 444	33,437	
1868	Voisin.	72 153		La production se décompose : Angleterre . . 45 631T,84 Pays de Galles. 18.916 ,49 Ile de Man . . 3.089 ,05 Irlande . . . . 1.568 ,10 Ecosse . . . . 1.811 ,53 71.017 .01 (J. PERCY.)
	Keller.	72 082		
	F. de Lalande.	72.000		
	J. Percy.	71.017		
1869	Voisin.	74.431		
	Keller.	74.358		
1870	Voisin.	74.595		
	Keller.	74.521		
	J. Percy.	70.141		
1871	Keller.	70.073		
1872	Keller.	61.526		
1873	Keller.	55.049		
1874	Keller.	59.659		Les importations: Les exportations: 63.150 36.898 81.026 36.020 81.930 * 36.546 * L'accroissement des importations dans 2 ans est réellement digne de remarque.
	R. Hunt (*Mineral Statistics*).	58.777	32,461	
1875	Keller.	58.297		
1876	Keller.	59.547		
1880	Statistique générale de la France	57.803	24,857	Prix moyen du plomb 466 fr. la T. Détails : Angleterre. . . 53.967 T. Ecosse. . . . . 2.891 Irlande. 945
1881	Id.	49.287	18,380	Prix moyen du plomb 373 fr. la T. Détails : Angleterre. . 45 788 T. Ecosse. . . . 2 8 3 Irlande. . . 615

1. *Mineral Statistics*, série consciencieusement élaborée de tous les faits qui intéressent l'industrie minérale de la Grande-Bretagne, depuis nombre d'années, par le Secrétaire de l'École des Mines de Londres, M. Robert Hunt.

D'après nos données, la moyenne de la production anglaise s'est élevée, depuis 1870 (guerre franco-allemande), à 65 000 tonnes, que nous admettrons dans le tableau résumé ci-après.

La quantité de plombs argentifères, qui, d'après les données de l'année 1833, de M. Leplay (voir ci-dessus Observations) était de 46.000 tonnes, a été, d'après des renseignements spéciaux[1] relatifs à l'année 1868 :

22.613 tonnes indigènes,
30.000t importées d'Espagne,
12.387t idem de Grèce et autres pays,

Soit 65.000t; elle serait aujourd'hui, non plus de 65.000 tonnes, mais de :

25.000t indigènes
40.000t espagnoles
17.000t divers

Soit de 82.000t

219 III. *Allemagne.*

Voici les données que nous avons pu réunir sur la production de l'empire allemand.

[1] Mémoire sur un procédé de désargentation par le zinc et le mercure, page 24. Note.

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	VALEUR en millions de francs	OBSERVATIONS
1867	F. de Lalande.	47.000		
	J. Percy.	49.337		
1868				
1869	Voisin.	53.100	25.741	
1870	Id.	54.600	26.067	
1871	Id.	53.047	24.257	
1872	Voisin.	54 047	25.823	Les importations ont été :
	Deutscher Reichs Anzeiger.	60.455	30.237	d'Espagne. . 53.484 T. Grèce . . . 9.514 Hollande. . 3.455 Belgique. . 256 Portugal. . 2.250 Divers. . . 882 69.841 T. L'exportation s'élève de 32 000 à 45 000 T.
1875	Deutscher Reichs Anzeiger.	54.235	31.584	Les importations ont été : d'Espagne. . 47.451 T. Grèce . . . 7.133 Hollande. . 2.690 Belgique. . 2.297 Portugal. . 2.285 Divers. . . 727 62.563 T. Les usines célèbres de Mulda et Halsbruecke, en Saxe, contribuent, d'après M. Kuss (voir tableau graphique B), pour : millions 4.331 T. valant 2,395
1874	. . . .	. . . . .	. . . . .	4.752 T. 2,601
1875	. . . .	. . . . .	. . . . .	3.582 T.
1880	Statistique générale de la France	87.000	30.037	Prix moyen du plomb fr. 345 la T. Détail : val. (millions). Prusse. . . 78.300 T. | 27,253 Saxe. . . . 6.500 | 21,325 Autres pays 2.200 | 0,651
1881	Id.	93.960	52,122	Prix moyen du plomb : 342 fr. la T. Détail : val. (millions). Prusse. . . 84.860 T. | 28,778 Saxe. . . . 6.500 | 24,640 Autres pays 2.600 | 880[1]

1. Dans ces chiffres sont comprises les importations d'Espagne, Grèce, Hollande, Belgique, Portugal et divers; la production indigène s'élève, d'après les statistiques spéciales, à 40 000 tonnes.

Ce qui frappe, c'est le chiffre considérable de plombs espagnols appelés en Allemagne et qui n'y allaient point avant la guerre de 1870; la plus grande partie n'est

pas cependant du plomb argentifère. Nous adoptons comme moyenne pour notre résumé le chiffre de 80 000^{t}, qui se réduisent à 35 000^{t}, si l'on en décompte l'importation espagnole, grecque, etc.

820. IV. *France.*

Les renseignements sur la France sont les suivants :

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	Production et importation Tonnes	VALEUR en millions de francs	OBSERVATIONS		
1859	Annales du Commerce extérieur.	41.020		Les plombs, pour la partie argentifère, tiennent 48.591 kilogr. d'argent.		
1864	J. Percy.	16 692				
1866	F. de Lalande.	23.600	11.960			
1867	F. de Lalande.	27.800	13 210			
1868	Annales du Commerce extérieur.	27.442	12.650			
	Id.	Id.	Id.	L'argent correspondant aux plombs argentifères est de 42.574 kilogr.		
1869	Statistique générale de la France.	25.456				
1870	Id.	25.007				
1871	Id.	18.408				
1872	Id.	21.485				
1873	Id.	20.887				
1874	Id.	27.163				
1875	Id.	28.463				
		Importations seules Tonnes	Production indigène Tonnes.			
1876	Id.	46.987	6.942	Les litharges marchandes sont comprises dans la production indigène.		
				Argent	Valeur en milions Plomb	Valeur en milions Argent
1877	Id.	47.404	8.754			
1878	Id.	52.437	10.672	29.160	3.70	5.58
1879	Id.	54.734	9.000	36.000	3 43	6.87
1880	Statistique générale de la France.	51 126	6.500	40.400	2.59	5.17
1881	Id.	58.635	7.128	54.718	2.60	10.27[1]
				L'Algérie figure pour 51 tonnes (11,676) fr.		

Le prix moyen du plomb, d'après la statistique officielle, fort bien faite depuis 1876, époque à laquelle on a séparé les importations de la production indigène, a été ·

	Pour le plomb.	Pour l'argent.
En 1880.	371 fr. la T.	189 fr. le Kg.
1881.	367 —	188 —

La statistique de France pour 1837, d'après M. Leplay, donnait comme production les résultats suivants : Valeur du plomb produit : 309 606 francs ; de l'argent : 280 829 francs, se décomposant ainsi :

	Plomb.	Argent.
Usines de Vialas . . . . fr.	36.900	69.300
— Poullaouen et Huelgoat	236.706	276.649
— Pontgibaud	36.000	34.880
Total : francs	309.606	280.829
Total général : francs	590.435	

En 1881, sur les 7128 T. de plomb ci-dessus consignées, on estime que 15 000 T. de galène (minerai de plomb) venant de l'étranger (Grèce, Espagne et surtout Sardaigne) ont fourni la majeure partie de ce plomb et qu'il n'y a réellement que 4300 T. de plomb extraites des mines indigènes. L'usine de Pontgibaud en représenterait les deux tiers ; Allemont (Isère) ; Vialas (Lozère) ; Marseille, Montredon (Bouches-du-Rhône) ; Coueron (Loire-Inférieure) ; Biache St-Waast (Pas-de-Calais), etc., représenteraient l'autre tiers. De la quantité de plomb argentifère importée en France cette même année (39 635 T.), il n'y aurait que 18 000 T. provenant d'Espagne (en 1880, 13 000 T.).

Les quantités mises en œuvre par les diverses usines de désargentation de France, peuvent, d'après nos renseignements personnels, qui s'écartent un peu des données officielles, s'estimer à peu près comme suit :

	Plomb.	Argent.
Usines du *Havre :* MM. Rotschild frères	5 000^{t}	7,500^{kg}
— *Rouen :* MM. Lavaissière et Cie (aujourd'hui en société).	4 500	6 500
— *Coueron :* MM. Bontoux, Taylor et Cie .	5 000	5 000
— *Biache St-Waast :* MM. Œschger et Mesdach	5 000	2 500
— *Marseille :* M. Figueroa, anciennement Guillem et Ce.	10 000	14 000
— Société d'Escombreras (Bleiberg)	8 000	11 000
— MM. Luce et Rozan fils	5 000	6 000
— MM. Gauthier frères	4 500	5 500
— *Pontgibaud :* MM. Taylor et Bontoux. .	6 500	7 000
	51 000^{t}	65 000^{kg}

Sur ce chiffre, qui dépasse de 12 000^{t} la moyenne de 36 000 tonnes, que nous adoptons pour notre résumé général, le tiers à peine est indigène, en y comprenant l'Algérie et les colonies, qui prendront sous peu, il faut l'espérer, une certaine importance comme production.

D'après les documents officiels, la production de l'argent, des plombs argentifères était, en 1872, la suivante :

Départ. des	Bouches-du-Rhône.	17.500^{kg}	(Usines de Marseille, et environs).
—	Puy-de-Dôme . . .	5.872	(Pontgibaud).
—	Seine-Inférieure. .	4.020	(Havre, Rouen).
—	Gard . :	2.900	(La Pise, etc.).
—	Isère.	2.600	(Allemont).
—	Lozère	949	(Vialas).
—	Loire-Inférieure. .	485	(Coueron).
—	Pas-de-Calais . . .	128	(Biache St-Waast).
		34,454 kg.	Ce chiffre était de 31.977 kg., en 1869.

Nos colonies, autres que l'Algérie, jusqu'à ce jour sont encore peu productives : une mine de plomb à la Guadeloupe (Saint-Barthélemy), seule, est à peine en voie d'exploitation ; à la Nouvelle-Calédonie, un peu de plomb, accompagnant des minerais de cuivre, ne donne pas jusqu'ici lieu à une production digne d'être notée (Balade et Boinoumala).

D'après les documents officiels, les exportations françaises en plomb (céruses, litharges, etc.) sont bien minimes ; quant à l'argent, elles ne sont évidemment qu'approximatives ; en voici un aperçu :

	1869	1870	1871	1872	1873	1874	1875	18 6	1877	1878	1879	1880	1881
	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T
Plomb exporté.	25.456	25.000	18.408	21.485	20.787	27.163	28.463	13.665	10.520	9362	7861	6849	7507
								K	K	K	K	K	K
Argent Id.	»	»	»	»	»	»	»	20.742	25.563	30.781	22.711	25.682	19.025

La décadence des exportations de plomb est bien évidente : le traité issu de la guerre franco-allemande a évidemment dévié des courants qui prenaient leur source en France.

221. V. *Italie.*

Les données que nous avons sur ce pays sont les suivantes :

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1860	M. Defly, consul de France à Turin.	7.828	4,200	L'importation s'élève à 3.516 T.
1867	J. Percy.	23.251		
1868	F. de Lalande.	25.000		
1872	M. Defly.	5.565	3,590	L'amélioration des mines correspond à cette année. Les mines les plus importantes, en Sardaigne, sont : Montevecchio, Montenorba, Ingostosa, Valsamina, Francu-Sartu, Valvaserra, Malfidano, Monteponi, Brusimpiano, Bottino, etc.
1875	Statistique générale de France			
1879	Moyenne.	10.000	4,000	Prix moyen du plomb à 400 fr. la tonne.
1881	Id.	10.000	4,000	Id. [1]

1. Ce chiffre est aujourd'hui probablement trop bas : les exportations accusent beaucoup plus.

Nous admettons comme moyenne, pour notre résumé général : 18 000 tonnes.

La principale usine de désargentation locale est celle de la Spezzia ou Pertuzola (M. Humphrey et C°) : les autres ont à peu près disparu (entre autres celle de Sampierdarena).

222. VI. *Belgique.*

Les données que nous avons réunies sont les suivantes :

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1867	F. de Lalande.	10.000		
	M. J. Percy.	10.552		
1871	M. Voisin.	9.271	4,058	
1872	Id.	6.535	3,091	
1875	M. Keller.	10.567	2,004	
1876	Id.	7.459	3,964	
1879	M. Bouillat, consul de France à Anvers.	7.961	2,809	
1880	Statistique génerale de France[1].	7.934	3,049	Prix moyen du plomb : 384 fr.
1881	Id.	7.651	2,655	347 fr.

1. Moyenne de 1876 à 1880 ; elle est trop basse. Au port d'Anvers seul, on reçoit en plomb *belge* plus que cette quantité ; la consommation indigène doit en absorber une notable quantité également.

La moyenne des chiffres du tableau correspond à 8690[t]. Ce chiffre doit être augmenté des plombs d'importation italiens (sous forme de minerais) : 12 500 tonnes. Nous adoptons 16 000 tones pour le résumé général.

223. VII. *Autriche-Hongrie.*

Les données que nous avons sont les suivantes :

ANNÉES	NOMS des auteurs	TONNES		Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1867	F. de Lalande.	7.000			
	J. Percy.	7.637			
1874	M. Grüner fils.	7.731	4.394 plombs. 2.337 litharges.	4,014	
1875	M. Kuss.	7.100	4.123 plombs. 2.977 litharges.	4,441	Le prix moyen du plomb est de 638fr,12 et descend à 572fr,50. Le district de Pzibram, d'après M. Michel Lévi, de 1756 à 1874, a fourni à lui seul 74160 tonnes de plombs et litharges et 555 294 k. d'argent fin.
1876	M. Lecornu.	7.508	4.291 plombs. 3.257 litharges.	4,656	
1877	M. Lecornu.	8.816	5 314 plombs. 3.502 litharges.	5,248	
1880	Statistique générale de la France[1].	9.181 (Autriche).		4,185	Prix du plomb : 456fr
		1.967 (Hongrie, Croatie, Slavonie, etc.)		0.802	
1881	Id.	9.382 (Autriche).		4,186	Id. 446fr
		1.967 (Hongrie, Croatie, Slavonie, etc.)		0,802	

1. Moyennes de 1881 et 1879.

La moyenne de 8300 tonnes est celle que nous adoptons pour le résumé général.

224. VIII. *Russie.*

Les données que nous avons sur ce pays sont les suivantes :

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1867	M. Keller. (Renseignements de M. Skalkowsky. secrétaire du Comité scientifique de l'industrie minière à Saint-Pétersbourg.)	1.757	»	
1876	Idem.	1.169	»	
1880	Statistique générale de la France.	1.356	»	Moyenne de 1879.
1881	Id.	1.356	»	Id.

La moyenne que nous prenons, pour le résumé général, est de 1500 tonnes.

225. IX. *Suède et Norwège.*

Les données que nous avons sont les suivantes :

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1870	M. Fuchs (Extr. de Commercie Collejie Underdanige Berathelse).	374	»	
1871	Id.	89	»	
1872	Id.	43	»	
1873	Id.	24	»	
1874	Id.	67	»	56 T. de plomb et 11 T. de litharge.
1875	Id.	57	»	
1880	Statistique générale de la France.	197	»	
1881	Id.	197	[1] »	

1. Moyennes de 1880, tirées des données de M. Fuchs, professeur de l'École des mines de Paris. La Norwège ne fourni point de chiffres jusqu'à présent.

Nous adoptons pour le résumé général la moyenne de 100[t].

226. X. *Grèce.*

Le chiffre, pour 1869, de MM. F. de Lalande et de Percy, est de 8000 et 8483 tonnes ; mais, dans ces derniers temps, la production du royaume est certainement de plus de 20 000 tonnes par an, dont une moitié va en Angleterre et l'autre en France et surtout en Allemagne : presque tout le plomb vient du district de Laurium.

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1869	F. de Lalande et J. Pery.	8.000 8.483	»	
1880	Statistique générale de la France.	1.800	»	(Moyenne de 1879); ces chiffres sont beaucoup trop bas.
1881	Id.	1.808	»	

Il existe à Laurium une Compagnie française des mines de Laurium, la plus ancienne et la fondatrice de l'industrie des plombs en Grèce; elle a pris naissance vers l'année 1861, à l'occasion de la refonte de vieilles haldes de scories, que

MM. Serpieri et Bouquet de Marseille organisèrent, avec M. le comte Bertrami, à la suite des conseils de divers ingénieurs français et allemands. Les mines qui ont fourni les minerais d'où sortaient ces scories ont été plus tard l'objet d'un litige entre le gouvernement hellène et la Compagnie, lequel, aujourd'hui, paraît terminé convenablement. Cette Société produit 10 000ᵗ de plombs argentifères par an ; en 1880, ses mines ont produit 570 750ᵗ de minerais, très zincifères, les 3/4 de calamines grillées, 1/8 de calamines non grillées, 1/8 de blende. Le plomb argentifère se retrouve, paraît-il, en gisements analogues, dans l'île située en face de Laurium, à Makronissi. Les mines de Sunium ont eu un moment quelque importance.

A coté de cette compagnie, il y a une société grecque des fonderies de Laurium, qui, en 1880, a extrait 8390ᵗ de plomb argentifère et 1390ᵏ d'argent, envoyés à Newcastle-on-Tyne : ils contiennent beaucoup d'antimoine et un peu d'or. Enfin une nouvelle société franco-italienne vient de se former, pour le traitement des haldes des scories anciennes. D'après les renseignements que nous avons sur les exportations en France, Angleterre et Allemagne, nous croyons pouvoir adopter pour notre résumé général la production moyenne de 20 000ᵗ pour la Grèce.

227. XI. *Japon.*

Les données que nous avons sont les suivantes :

ANNÉES	NOMS DES AUTEURS	TONNES	Valeur en millions de francs	OBSERVATIONS
1874	M. Bousquet.	185	0,110	
1875	M. Grünbel.	188	0,091	
1878	Commision Impériale de l'Exposition universelle de Paris.	185	0,109	
1880 1881	Statistique générale de la France. Id.	188	0,109	Prix moyen du plomb : 584 fr.

Nous adoptons pour le résumé général la moyenne de 180 T.

228 XII. *Divers autres pays.*

Pour être à peu près complet, il nous faut ajouter aux précédents pays, comme production plombeuse, l'Australie. Voici les chiffres que fournit la *Statistique générale de France* pour la Nouvelle-Galles du Sud.

TONNES		VALEUR EN MILLIONS		OBSERVATIONS
1880	1881	1880	1881	
18	54	0,013	0,040	Prix moyen du plomb : 750 fr. la T. et 759 —

229. Ces différents résultats, consignés par nous, ne peuvent être regardés que

comme donnant une approximation de la production en plomb. Le total que ces chiffres fournissent en détail est résumé dans la colonne blanche, numérotée 1882, de la planche IV, et sous le titre de : *Production de plomb total, indigène et étrangère*, des divers pays, ainsi que dans le tableau numérique suivant :

PRODUCTION INDIGÈNE ET ÉTRANGÈRE DE PLOMB, EN 1882.

Pays.	Tonnes.		
Espagne	110.000	339.600ᵗ	
Allemagne	80.000		
Grande-Bretagne	65.000		
France	36.000		
Italie	18.000		
Belgique	13.000		
Autriche-Hongrie	8.000		
Grèce	8.000		
Russie	1.500		
Suède	100		
A quoi il faut ajouter :			
Japon	180	104.180ᵗ	443.780ᵗ
États-Unis	100.000		
Mexique, Amérique du Sud, Canada et Australie, signalés sous le nom de *Divers* (*a*) dans la planche IV.	4.000		

230. Cette statistique a les mêmes défauts que les trois statistiques qui suivent, représentées dans la planche IV, sous les colonnes blanches de 1866, 1868 et 1878, et qui correspondent aux chiffres fournis respectivement par MM. Dr J. Percy, F. de Lalande (Dictionnaire de M. Würtz), et par le Journal « *El Minero de Almagrera* ».

PAYS	Statistique du Dr J. PERCY 1866		Statistique de M. F. DE LALANDE 1868		Nos d'ordre.	Statistique du « MINERO DE ALMAGRERA » 1878
Grande-Bretagne	(1868)	71.017 » T.	(1868)	72 000 » T.	4	67.000 » T.
Espagne	(1866)	66 803 »	(1866)	67.000 »	1	120.000 »
Allemagne	(1867)	49 337 »	(1867)	49 000 »	3	90.000 »
France	(1864)	16.692 »	(1868)	27.000 »	6	15.000 »
Italie	(1867)	23 251 »	(1868)	23.000 »	5	19.000 »
Belgique	(1867)	10.352 »	(1867)	10.000 »	8	8 000 »
Grèce	(1869)	8.483 »	(1869)	8.000 »	7	9.000 »
Autriche-Hongrie	(1867)	7.637 »	(1869)	7.000 »	9	6.000 »
Suède	(1868)	284 »	(1868)	284 »		»
Russie		»		»	10	1.500 »
Japon		»		»		»
États-Unis		»		»	2	100.000 »
Divers						
Mexique, Amérique du Sud, Canada, Australie		»		»	11	4.000 »

251. Le défaut de ces statistiques, consiste en ce que la production indigène est augmentée dans chaque pays de la production étrangère importée, de sorte que toutes les importations sont comptées *double*. Il nous paraît indispensable d'essayer de ramener les chiffres à la réalité, ce que nous tentons de faire dans le tableau ci-dessous, représenté graphiquement dans la 4e colonne, planche IV. Le tableau ci-après donne la production indigène seule (1re colonne du tableau numérique, 5e colonne blanche du tableau graphique) et les productions : indigène et étrangère réunies (dernière colonne du tableau numérique et avant-dernière colonne blanche du tableau graphique).

TABLEAU STATISTIQUE DE LA PRODUCTION DU PLOMB EN 1882.

Numéros d'ordre	PAYS	PRODUCTION INDIGÈNE — Tonnes produites	TONNES EXPORTÉES	TONNES IMPORTÉES	Chiffre correspondant à la réunion de la production indigène et étrangère
1	Espagne.	110.000 T.	En Allemagne. 45.000 T. Angleterre. 40 000 France. . . 18.000		110.000 T.
2	États-Unis. . . .	100.000			100.000
3	Allemagne. . . .	35 000		d'Espagne. 45.000 T.	80.000
4	Grande-Bretagne.	25.000		d'Espagne. 40.000 de Grèce. . 8.000	73.000
5	Italie.	18.000	En Belgique. . 9.500 T.		18.000
6	France	15 000		d'Espagne. 18.000	33.000
7	Autriche-Hongrie	8.500			8.500
8	Grèce	8.500	En Angleterre. 8.500 T.		8.500
9	Divers	4.000			4.000
10	Belgique	3 500		d'Italie. . 9.500	13.000
11	Russie	1.500			1.500
12	Japon.	180			180
13	Suède.	100			100
	Total. . .	329.280 T.			Total 449.780 T.

252. La production réelle apparaît donc de 329 à 330 mille tonnes, au lieu de 449 à 450 mille : l'excédent ou exagération de 120 000 tonnes, sur le chiffre de la production réelle, provenant de ce qu'on ne fait pas, dans les calculs, le départ de l'introduction étrangère des plombs, pour chaque pays qui se trouve être à la fois producteur et importateur industriel, par l'élaboration des produits des autres. Précisément l'industrie de la désargentation revêt ce double caractère, dans les pays où l'alimentation des usines est due tant aux plombs argentifères indigènes qu'à l'appel des plombs étrangers[1].

1. Nous avons mis tous nos soins à éclaircir cette question de statistique; les chiffres sont fort difficiles à classer, faute de documents similaires et homogènes dans les divers pays. Voir les *desiderata* émis au Congrès international de Statistique et d'Economie politique.

233. B. *Variations de l'argent.*

Nous passons maintenant à la question non moins intéressante des variations de l'argent : nous ne consignerons toutefois ici, et le plus brièvement possible, que les faits les plus indispensables que doit connaître le désargenteur ; c'est à la Métallurgie de l'Argent que se trouve naturellement à sa place l'examen de la question générale : nous y renvoyons le lecteur.

Ainsi que nous l'avons vu (221), eu égard au prix en Allemagne, le cours de Londres est, en général, plus haut de quelques francs.

L'argent fin se paye, en ce moment en Angleterre, l'once troy : 54 pence $\frac{15}{16}$, c'est-à-dire 54 pence et 937 millièmes de penny : ce qui correspond à $54,937 \times 0^{f},165 = 6^{f},867$ l'once troy ou les $31^{gr},103$, soit à francs : 220 780 les 1000 grammes. Il faut déduire de ce prix les frais de transport, de commission et de monnayage, si le lingot doit se transformer en espèces.

234. Les usines anglaises payent à ce prix l'*argent fin ;* mais l'*argent en lingots raffiné*, c'est-à-dire oscillant dans les environs de 997 millièmes, est estimé et coté en Bourse à un prix qui diffère, en général, de près de 4 pence par once en dessous du prix de l'argent fin : comme ce dernier, il a son cours spécial.

Voici un tableau des cours de l'once d'argent fin et d'argent en lingots pour le 1er semestre de l'année courante, reproduit graphiquement, planche V.

PRIX DE L'ONCE TROY D'ARGENT A LONDRES.

	DATES	ARGENT EN LINGOTS RAFFINÉ pence	ARGENT FIN pence
Janvier 1883.	22 . .	50 4/8	54 5/16
	23 . .	50 1/4	54 5/16
	24 . .	50 3/8	54 5/16
	25 .	50 3/8	54 5/16
	26 . .	50 5/8	54 5/16
	27 . .	50 5/8	54 5/16
	28 . .	50 3/8	54 5/16
Février	5 . .	50 9/16	54 1/2
	6 . .	50 1/2	54 7/16
	7 .	50 1/2	54 7/16
	8 . .	50 1/2	54 7/16
	9 . .	50 1/2	54 7/16
	10 . .	50 3/8	54 5/8
	11 . .	50 1/2	54 5/8
	12 . .	50 3/8	54 3/8
	19 . .	50 1/2	54 7/16 1/2
	20 . .	50 9/16	54 9/16
	21 . .	50 5/8	54 5/16
	22 . .	50 13/16	55 1/16
	23 . .	51 »	55 »
	24 . .	51 »	55 »
	25 . .	51 »	55 »
	26 . .	51 »	55 »
	27 . .	51 »	55 »
	28 .	51 »	55 »
	29 . .	51 »	55 »
Mars	19 . .	51 »	55 »
	20 . .	50 3/4	55 »
	21 . .	50 8/9	55 »
	22 . .	50 3/4	54 3/4
	23 . .	50 3/4	54 3/4
	24 .	50 3/4	54 3/4
	25 . .	50 3/4	54 3/4
	26 . .	50 3/4	54 3/4
	27 . .	50 7/8	54 3/4
	28 . .	50 7/8	54 3/4
	29 . .	51 »	54 3/4
	30 . .	50 13/16	54 3/4
Avril	9 . .	50 ·/8	54 5/8
	10 .	50 »	54 5/8
	16 .	50 »	54 5/8
	17 . .	50 »	54 5/8
	18 . .	50 »	54 5/8
	28 .	50 »	54 5/8
	29 . .	50 »	54 5/8
	30 . .	50 »	54 5/8
Juin	1 . .	50 4/8	54 5/16

235. On peut conclure de ces données que, quoique les oscillations de valeur soient sensibles d'un jour à l'autre, les variations totales, pour des périodes assez grandes, ne sont pas considérables. Ainsi, durant ce semestre, le cours moyen n'a oscillé que faiblement; pour l'argent en lingots : entre 50 pence 1/2 et 51 pence; soit en moyenne 50 pence 3/4; et, pour l'argent fin : entre 54 pence 3/16 et 55 pence; soit en moyenne 54 pence 3/4. Ces prix moyens, qui se trouvent à une distance presque constante de 50 centimes par once troy l'un de l'autre, correspondent respectivement à 6 fr. 343 et 6 fr. 843 l'once, c'est-à-dire à 203 fr. 93 et 220 fr. 03 le kilogramme d'argent (différence entre les deux espèces d'argent : 16 francs environ le kilogramme).

236. Il n'est pas probable, malgré les efforts des partisans de l'étalon unique d'or pour les monnaies, que l'argent éprouve de nouvelles baisses importantes.

Nous avons démontré, croyons-nous, dans des ouvrages précédents (*Les métaux précieux considérés au point de vue économique*, 1862, et *La Question monétaire*, 1874), l'inutilité, l'inconséquence et le défaut de sens pratique des décrets qui supprimeraient le bi-métallisme : celui-ci renaîtrait forcément de ses cendres. Au fond, c'est toujours la spéculation sur l'or qui cause la variation plutôt que les discussions théoriques, qui n'auraient guère d'influence, si ce n'est cependant sur l'esprit des gouvernants. C'est pourquoi il ne faut pas oublier de mentionner ici encore les réactions de hausse et surtout de baisse causées par les spéculateurs sur les matières métalliques, en bloc et en détail. L'importance factice qu'on a donnée aux dernières découvertes de mines américaines d'argent[1] est venue à point et a été parfaitement exploitée; de plus, les réactions de jeux de Bourse ont été également fort énergiques, de la part des syndicats ou groupes de spéculateurs et détenteurs des lingots d'or et d'argent fin (banques, banquiers, raffineurs trésoreries d'or, d'États, etc.). Ces réactions sont constamment à prévoir pour le désargenteur, comme des vagues et des marées courantes de la situation, mais qui n'empêchent pas le niveau général de se maintenir. Cette question sera examinée plus à fond dans la Métallurgie de l'argent et de l'or.

1. Les mines de Nevada, découvertes en 1859, ont donné, en 8 ans : 378 millions d'argent. Le célèbre filon *Comstock* a donné à lui seul 4,500,090 tonnes de minerai, d'une valeur de 350 millions de francs; ce filon s'étend sur 2 kilomètres de longueur et présente une puissance de 13 mètres sur certains points. Les produits de ce district ont été les suivants :

Années.	Millions de francs.
1859	0,267
1860	0,535
1861	12,171
1862	34,775
1863	66,673
1864	85,600
1865	89.800
1866	87,275
Total, en 8 ans :	378,378

Mais ce rendement est aujourd'hui en notable décroissance; du reste, une augmentation même soudaine de 40 à 100 millions de francs par an ne saurait être, sur le marché général monétaire, une cause durable de baisse du métal argent, pour des raisons élucidées dans le livre cité : *Les métaux précieux*, etc.

§ V. TARIFS DE LA DÉSARGENTATION.

237. Les fondeurs envoient leurs plombs argentifères, quand ils ne veulent point les désargenter eux-mêmes, aux usines spéciales, qui ont établi à cet effet un tarif généralement proportionnel à la teneur d'argent. En Espagne, le tarif dépend des prix du plomb et de l'argent en Angleterre, sous déduction, pour frais de désargentation, de 1/2 once espagnole d'argent par quintal de plomb, soit 11 onces d'argent par 22 quintaux (qui est la tonne anglaise). En Angleterre, le tarif des désargenteurs, en dehors des déchets, donne lieu à un prélèvement des quantités d'argent suivantes, par tonne anglaise de plomb argentifère, en rétribution ou payement des frais techniques de la désargentation :

TENEUR DES PLOMBS ARGENTIFÈRES par tonne anglaise.	LOI DE VARIATION.	DÉDUCTION PAR TONNE ANGLAISE DE PLOMB pour frais de désargentation.
De 1 à 10 onces troy. . .	1 once troy	5,56 onces troy
10 — 20 — . . .		6,50 —
20 — 30 — . . .		7,50 —
30 — 40 — . . .		8,50 —
40 — 50 — . . .	1/2 once troy	9 » —
50 — 60 — . . .		9,50 —
60 — 70 — . . .		10 » —
70 — 80 — . . .		10,50 —
80 — 90 — . . .	1 once troy	11 » —
90 — 100 — . . .		12 » —
100 — 150 — . . .		13 » —
150 — 200 — . . .		14 » —
200 — 250 — . . .		15 » —

La désargentation coûte donc, outre les 5onces,56 du tarif, quantité initiale fixe : 1 once troy par tonne, pour chaque 10 onces d'augmentation de teneur, jusqu'à 40 onces ; à partir de là, seulement 1/2 once troy par tonne, pour chaque 10 onces d'augmentation de teneur, jusqu'à 90 onces ; et de nouveau, 1 once troy par tonne, à partir de la teneur de 90 onces et au delà.

L'once troy anglaise valant, ainsi qu'il vient d'être dit ci-dessus : 6 fr. 25, ce tarif équivaut, pour les 5 onces 56 initiales, à 34 fr. 92 par tonne, comme prix minimum de désargentation, depuis 1 once de teneur jusqu'à 10 onces par tonne, c'est-à-dire depuis 31gr,103 à 0k,311 par T.: ce sont du reste de très faibles teneurs qui ne se présentent que rarement sur le marché.

238. Voici le même tarif en francs et plus commode pour le lecteur :

PRIX PAR TONNE	TENEUR ANGLAISE par tonne anglaise (1015^{kg})	TENEUR FRANÇAISE par tonne française (1000^{kg}) correspondante.
34^{fr}92.	De 1 à 10 onces troy	0^{k}310 à 0^{k}151
11,27.	10 — 20 —	0,311 — 0,622
47,62.	20 — 30 —	0,611 — 0,933
53,97.	30 — 40 —	0,933 — 1,244
A partir de là 57,14.	40 — 50 —	1,244 — 1,555
60,31.	50 — 60 —	1,555 — 1,866
63,48.	60 — 70 —	1,866 — 2,177
66,65.	70 — 80 —	2,177 — 2,488
69,82.	80 — 90 —	2,488 — 2,800
A partir de là 76,17.	90 — 100 —	2,800 — 3,110
82,52.	100 — 150 —	3,110 — 4,665
88,87.	150 — 200 —	4,665 — 6,220
95,22.	200 — 250 —	6,220 — 7,775

Ce tarif diffère quelque peu de celui qui existait autrefois (1868), et qu'a présenté, page 62 de son Mémoire, M. Grüner (*État actuel*, etc.)[1].

Ce sont 31 fr. 90 (au lieu de 33 fr. 60) qu'on paye maintenant aux désargenteurs pour des plombs de 0^{kg},286 grammes à la tonne; ce sont 61 fr. 65 (au lieu de 64 fr. 68), pour les plombs à la teneur courante en Espagne, c'est-à-dire de 2^{kg},17 à 2^{kg},48; ce prix est supérieur au prix de 60 francs que demandent les usines de Marseille et de France.

Le prix s'élève à 76 fr. 17 (au lieu de 80 fr. 08) pour des plombs de 2^{kg},800 à 3^{kg},110 à la tonne : c'est ce prix élevé qui empêche, ainsi qu'il a été dit, les fondeurs espagnols de fabriquer des plombs plus riches, ce qui leur serait facile[2]. En revanche, pour les plombs au-dessous de 1^{kg},250, le prix est inférieur au prix de Marseille. Le prix de 60 francs par tonne, usité dans les usines de cette région et en général dans toutes les usines françaises, est donc moyen et avantageux au fondeur pour les hautes teneurs; il a le mérite d'être constant, de ne pas osciller avec le prix de l'once d'argent, comme dans les tarifs anglais et espagnols.

C'est exclusivement à la facilité du marché anglais pour l'écoulement permanent et en quantité considérable des plombs de toute sorte et aux retours commerciaux correspondants en charbons, coke, fer, machines, etc., avec un fret par suite bon marché, qu'il faut rapporter les causes véritables du changement de courant des plombs argentifères, qui pousse aujourd'hui le trafic espagnol, jadis très français, plutôt sur la Grande-Bretagne que sur la France.

Marseille, le Havre, Coueron, etc., ont en effet décliné quelque peu comme fabrication : la Pise, Sampierd'arena, en Italie, et d'autres établissements ont dû arrêter leurs opérations.

1. L'erreur du tableau ou tarif cité par M. Grüner consiste, croyons-nous, en ce que l'once anglaise, qui est de 31^{gr},10, a été fixée à 28 grammes, ce qui est l'once espagnole, moins trois quarts de gramme.

2. On estime, en fonderie, qu'un quintal de plomb (46 kil.) dissout aisément 10 onces espagnoles (287^{gr},50) d'argent; on pourrait donc aisément doubler la teneur en argent des lits de fusion, sans crainte de perte, si le tarif de la désargentation était rabaissé; les énormes quantités de galènes pauvres qu'il faut amener aux fonderies, dans le but de couvrir l'argent, diminueraient, de ce fait, d'une façon notable, et cette solution serait avantageuse pour les fondeurs du midi de l'Espagne surtout.

Pour les basses teneurs, le tarif anglais est véritablement meilleur marché 47 fr. 62 pour les plombs de 0kg,600 à 0kg,933). La croyance assez généralement répandue que l'industrie métallurgique des plombs argentifères a perdu considérablement du terrain en France, et à Marseille en particulier, depuis une douzaine d'années, à cause des frais de désargentation plus élevés, n'est donc point exacte.

§ VI. DÉTAILS SUR DIVERS PRODUITS DE LA DÉSARGENTATION.

239. Nous insisterons seulement sur quatre espèces de ces produits : les plombs laques, la céruse, le blanc de zinc et les calamines artificielles ; nous n'indiquerons que pour mémoire ce qui peut intéresser le désargenteur sur des produits secondaires moins importants, tels que : acétate de plomb, sulfate de soude, litharge, plomb poreux, etc.

240. A. *Plombs laques.* — Après ce qui a été dit sur ce sujet (81) (55) (120) (146) (156) (171) (179), nous n'ajouterons que quelques mots sur les tentatives faites pour transformer les plombs antimonieux en plombs courants ordinaires. A la coupelle, sous forme d'*abzug* ou d'*abstrich*, le nettoyage de ces plombs, contenant de l'antimoine, a été pratiqué de tout temps ; mais les abzug et abstrich, refondus au four à manche, fournissent de nouveau des plombs laques, encore plus impurs qu'auparavant et assez riches en argent : cela arrive aussi bien pour les procédés de cristallisation que pour ceux au zinc, lorsqu'on n'a pas raffiné préalablement. Le procédé au zinc par l'acide acétique évite complètement les plombs laques. Aux pages 6 et 7, nous avons indiqué les procédés de MM. Johnston, Richardson, Pontifex et Glassford, Warner et Backer, pour le raffinage des plombs antimonieux, avec indication des réactifs employés par chacun de ces inventeurs. M. Backer paraît avoir réussi (surtout pour les plombs tenant du cuivre, en sus de l'antimoine), par le pattinsonnage et par le zinc, comme nous le verrons plus loin. Les cristallisations, après 6 ou 7 opérations, fournissent du plomb commercial ; mais les culots ont concentré dans leur sein tout l'antimoine, et les plombs laques sont en moindre quantité, il est vrai, mais plus chargés encore du métal qu'il s'agit récisément d'éliminer.

241. Voici un procédé qui permet d'isoler complètement l'antimoine. Il consiste à faire sur le plomb une insufflation, qui transforme une partie du plomb en oxyde de plomb et oxyde antimonieux : c'est l'opération indiquée (41) (42) (43) et (44). Toute la masse n'a pas besoin d'être oxydée ; une partie de l'argent contenu est seule extraite et souvent elle est suffisamment rémunératrice pour conduire à la transformation totale : après avoir passé au blutoir les poussières, de façon à isoler les paillettes ou gouttelettes de plomb échappées à l'oxydation, on reprend la masse des oxydes noirs antimoniés par l'acide acétique ou pyroligneux à 2 ou 3° B.

L'oxyde de plomb se dissout intégralement ; l'argent avec les oxydes antimonieux reste sur le fond de la cuve, mais l'antimoine oxydé flotte dans le bain ; il est filtré et complètement séparé. Les frais et manipulations seront décrits plus loin,

lors de l'examen du travail des oxydes antimonieux, provenant du raffinage préalable dans la désargentation par le zinc et par l'acide acétique.

On a beaucoup préconisé, en Allemagne, l'emploi de la chaux vive, pour débarrasser l'antimoine; mais on enlève beaucoup de plomb dans les crasses. La vapeur d'eau réussit également; le perchage moins bien : il faut le prolonger longtemps et maintenir une haute température du bain.

242. Le lecteur trouvera dans la métallurgie du Dr J. Percy des détails sur les tentatives faites pour éliminer les impuretés du plomb, principalement l'antimoine; mais, au terme final de toutes ces opérations, on retrouve malheureusement toujours l'ennemi, parce qu'on ne le chasse jamais définitivement; on l'écarte, mais, comme il entraîne du plomb, on ne le fait point disparaître. Aussi la plupart des fabricants font-ils leur deuil de l'argent contenu dans les saumons et livrent-ils au marché le plomb laque, à un prix qui varie de 180 à 200 francs par tonne, et même plus, au-dessous du cours du plomb marchand. La consommation pour coussinets, caractères d'imprimerie, clichés, garnitures intérieures de pompe, etc., est limitée ; par suite le stock de ces sortes de plombs est toujours considérable dans les usines.

Quelques fabricants ont voulu employer les plombs laques pour fabriquer de la céruse : il paraît que la qualité laisse trop à désirer comme blancheur et surtout comme surface couverte. On a également voulu les convertir en plomb de chasse et en balles : il y a peut-être dans cette voie des essais à faire. Les tentatives en Espagne n'ont point réussi, faute de persistance et surtout de bonne volonté : la routine des fabricants de plomb de chasse est proverbiale dans la Péninsule ibérique. Le réalgar ou sulfure d'arsenic, ajouté au plomb pour faire prendre la forme sphérique aux gouttelettes, lors de leur chute dans une tour ou dans un puits de mine ou à travers un courant d'air ascendant produit par un ventilateur, peut, cela n'est pas douteux, être remplacé, sinon totalement, du moins en certaine proportion, par l'antimoine sulfuré ; il suffirait d'obtenir, par une action sulfurante (sulfure de sodium ou autre), la conversion en sulfure d'une partie de l'antimoine contenu dans les plombs laques. L'opération serait beaucoup moins malsaine qu'avec l'arsenic. La présence de l'antimoine, à raison de 15 pour 100, dans le plomb destiné à la fabrication des balles, ne paraît pas non plus devoir être un sérieux obstacle; il n'y aurait qu'une considération humanitaire qui pourrait en empêcher l'emploi : ce serait dans le cas où la présence de l'antimoine donnerait aux blessures et aux plaies des armes à feu une gravité plus grande que l'arsenic, ce qui n'est pas probable; dans ce cas, il n'y aurait évidemment point à songer à cette application.

243. B. *Céruse.* — Les produits secondaires de la désargentation par le zinc et l'acide acétique donnent lieu à une assez notable quantité de céruse.

Les qualités de la céruse, faite par voie humide, c'est-à-dire par précipitation, à l'aide d'un réactif (procédé de Clichy), sont en général inférieures à celles de la céruse faite par la corrosion lente du plomb compact et laminé, par l'acide carbonique, en présence du fumier et de l'acide acétique (procédé hollandais) (36).

La première est obtenue à Clichy, par l'attaque de la litharge, en présence d'un

acétate de plomb, par le gaz acide carbonique, dans une cuve, où ce gaz, produit dans un petit four à chaux spécial, est amené par une cagnardelle et pénètre par de nombreux ajutages implantés dans le couvercle de la cuve[1]. Les peintres ne s'y trompent point : la céruse de Clichy couvre moins que la céruse hollandaise.

La céruse fabriquée par la transformation du sulfate de plomb en céruse, d'après le procédé Payen (Voir *Chimie industrielle* de M. Payen, revue par M. Vincent), laisse moins à désirer. Quant à celle fabriquée par la précipitation de l'acétate de plomb par une dissolution de carbonate de soude, elle est de qualité inférieure : elle couvre peu, prend assez difficilement l'huile, même après broyage soigné. Cela tient à ce que les dissolutions d'acétate de plomb et de carbonate de soude, qui doivent par leur mélange produire le blanc de plomb, sont trop concentrées : les molécules de carbonate sont nettement cristallisées, quand on les examine au microscope ; or pour une bonne qualité industrielle, le grain doit être tout à fait amorphe : de plus la céruse est en réalité un hydrocarbonate mélangé d'oxyde et non un carbonate chimiquement pur.

La céruse, fabriquée par le gaz acide carbonique comprimé, se détendant dans une cuve fermée, remplie d'acétate de plomb, donne un bon produit, si la liqueur plombeuse n'est pas trop concentrée (densité : 1,52, soit 7° 1/4 B., ou 8 °/₀ de sel).

Le prix de la céruse est en général de £ 20, soit 500 francs par tonne, *au-dessus* du prix du plomb. Les bonnes marques d'Angleterre sont : Forster, Blackett, Wilson et Cº de Newcastle ; en France, MM. Besançon, Orsat frères, etc.

244. C. *Blanc de zinc, oxyde de zinc, sulfate de zinc calciné, etc.* — Le blanc de zinc est un autre résidu d'opération de la désargentation par le zinc et présente les mêmes difficultés de bonne fabrication que la céruse, qu'elle doit remplacer dans ses usages pratiques ; toutefois cette substitution du blanc de zinc, tentée par M. Leclaire de Paris, depuis de longues années, est toujours bien lente : le blanc de zinc couvre moins que le blanc de plomb, exige un siccatif énergique (zumatique) et coûte plus cher ; mais les blancs sont beaux, très mats, et résistent à la sulfuration et au noircissement qu'éprouve la peinture à la céruse par l'action du gaz d'éclairage, des vapeurs sulfureuses et des émanations contenant du soufre ou de l'hydrogène sulfuré.

Produit par voie humide, résultant alors soit de la précipitation du chlorure de zinc par le lait de chaux, soit par la précipitation de l'acétate de zinc par le gaz acide carbonique comprimé, ainsi qu'il sera dit dans la deuxième Partie de ce livre, le blanc de zinc est inférieur en qualité à celui qui résulte de la combustion du zinc métallique dans les moufles ou cornues, tel qu'on le produit dans les usines de la Vieille-Montagne. Toutefois le blanc de zinc, obtenu au moyen du traitement du sulfate de zinc par le charbon, procédé connu sous le nom de Parnel, est de belle qualité. Ce traitement, exécuté par nous, bien avant l'année 1879 (date de la patente), est en deux mots le suivant. Avant de cristalliser, on purifie le sulfate de zinc du cuivre et du fer qu'il contient, au moyen de la précipitation par le zinc métallique pour le cuivre, et par le chlorure de chaux, pour le fer : ce dernier réactif

1. Ce four à chaux a 2ᵐ de hauteur et 0ᵐ,70 de section; il se charge avec 1 p. de coke en volume et 1/2 p. de craie (en morceaux).

précipite à chaud les matières autres que le cuivre qui colorent les liqueurs. On évapore à sec et on obtient alors le sulfate de zinc très blanc et pur. En le mélangeant intimement à 8 pour 100 de charbon de bois en poudre, et en distillant la pâte, au rouge cerise, dans une cornue à gaz, on expulse l'acide sulfurique à l'état de vapeurs acides, mélangées d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone ; le résidu est du *blanc de zinc.* Si le produit, à cause d'une incomplète décoloration au chlorure de chaux ou d'un excès de charbon de bois, est insuffisamment blanc, on calcine de nouveau ; on peut vendre aussi le résidu comme calamine artificielle.

Les blancs de zinc par voie humide sont beaucoup plus blancs et plus légers que les blancs de zinc par voie sèche ; on en fait une assez grande consommation pour poudres de riz. Si la liqueur zingueuse est faible en degrés de l'aréomètre, le précipité perd sa tendance cristalline, qui constitue la véritable difficulté d'incorporation de la poudre d'oxyde de zinc à l'huile de lin des peintres.

245. Le blanc de zinc prend généralement un prix de 200 à 300 francs au-dessus de celui du métal zinc ; et celui-ci est en général de 50 à 60 francs par tonne au-dessus du cours du plomb. Lorsque le zinc descend (comme aujourd'hui), à 410 francs, le blanc de zinc de la Vieille-Montagne vaut 660 francs (250 francs en sus du métal).

246. Lorsque les résidus ne sont pas du blanc de zinc, mais simplement de l'oxyde de zinc plus ou moins gris, le résidu se vend comme minerai riche de zinc. Les calamines et même les blendes deviennent assez rares. La *calamine artificielle* — c'est le nom qu'on donne à ces résidus d'oxyde de zinc produits par voie humide — est par suite appréciée par les fabricants de zinc ou *spelter.* Elle fournit facilement son métal dans les usines à zinc par sublimation, dans la moitié du temps qu'exige la calamine naturelle. De plus, ce minerai se trouve tout grillé, sans soufre par conséquent, et, comme il est en outre complètement pur de plomb, il n'attaque point les cornues, et restitue ainsi presque intégralement le zinc métallique contenu [1].

La valeur de ce minerai artificiel de zinc se calcule au tarif belge ou anglais, comme le minerai ordinaire. Les procédés de désargentation par le zinc, qui révivifient le zinc, ont probablement seuls de l'avenir : ceux d'entre eux qui le reconstituent sous forme de calamine artificielle, sont des plus importants ; il convient par suite d'indiquer ici la formule en usage pour la vente des minerais et matières zingueuses.

En Belgique, la formule suivante sert depuis de longues années aux négociants de minerais de zinc : (Vieille-Montagne, Corphalie, Angleure, etc.) ; elle est exacte aussi pour les marchés anglais, qui font une concurrence active pour les minerais de zinc aux usines belges et silésiennes. Cette formule d'achat est la suivante :

$$\left[T - \left(\frac{T}{5} + 1\right)\right]\frac{P}{10} - 65 = V.$$

1. Ces calamines artificielles ont été traitées dans l'usine à zinc de MM. Boundy frères, à Ripley, chez MM. Richardson et Ce, à Swansea.

Cette valeur, V, est celle de la tonne de 1000 kilogrammes pour minerais secs, sous vergues, dans l'Escaut, à Anvers: T est la teneur en zinc métallique; P, le prix moyen du zinc à Londres et Paris, pour 100 kilogrammes, au comptant, diminué de 5 pour 100. Le minerai de zinc, en tant que calamine artificielle, tient généralement au delà de 55 à 56 pour 100 de zinc métallique, soit au delà de 70 pour 100 d'oxyde de zinc: le reste est de l'eau, de l'acide carbonique, quelquefois un peu de terre et du charbon. A l'état pur, la teneur s'élève à 66 pour 100. La formule donne, pour les deux cas limites (de 55 et 66 pour 100) dont il s'agit, les résultats suivants :

En prenant, par exemple, le cours au comptant du zinc à Paris à 50 francs les 100 kilogrammes, et celui de Londres à $19^{\text{st}}\ 18^{\text{sh}}\ 16^{\text{p}}$ la tonne, et la livre sterling à 25 fr. 25, le prix du zinc P se calcule ainsi :

$19^{\text{st}}\ 18^{\text{sh}}\ 16^{\text{p}} = 19^{\text{st}},925 \times 25^{\text{fr}},25 = 503^{\text{fr}},10$. (Prix de Londres.)

Mais comme la tonne anglaise vaut 1015 kilogrammes, la tonne française de 1000 kilogrammes n'en est que les 98,5 pour 100. Il faut donc prendre les 0,985 de $503^{\text{fr}},10 = 495^{\text{fr}},55$; ce qui donne 49 fr. 55 pour les 100 kilogrammes de zinc à Londres.

Le prix de Paris étant 50 francs, moins 4 1/2 pour 100 d'escompte, le prix français exact est :

$$50^{\text{fr}} - 2^{\text{fr}},25 = 47^{\text{fr}},75.$$

La moyenne des deux prix sur les deux marchés sera donc :

$\dfrac{49^{\text{fr}},55 + 47^{\text{fr}},75}{2} = 48^{\text{fr}},65$, dont il faut encore déduire 5 pour 100 (frais de transport du métal des usines au marché), soit donc enfin : $48^{\text{fr}},65 - 2^{\text{fr}},43 = 46^{\text{fr}},22$ les 100 kilogrammes.

La formule devient, en substituant à P la valeur qu'on vient de trouver :

a/ Pour la calamine artificielle d'une teneur en zinc $T = 55$ *pour* 100 :

$$V = \left[55 - \frac{(55+1)}{5}\right]\frac{46,22}{10} - 65 = 133^{\text{fr}},75.$$

b/ Pour la calamine d'une teneur en zinc $T = 66$ *pour* 100 :

$$V' = \left[66 - \frac{(66+1)}{5}\right]\frac{46,22}{10} - 65 = 179^{\text{fr}},04.$$

Cette formule sert également pour les usines anglaises, en n'y admettant que le prix anglais, au lieu de la moyenne de ce prix et du prix français.

247. D. *Sous-produits divers marchands de la désargentation.* — A côté de ces produits de la désargentation, on obtient encore, dans certains procédés, comme produits secondaires moins importants : de l'acétate de plomb, du sulfate de soude, de la litharge, du plomb poreux, etc.

a. L'acétate de plomb est un produit fort employé dans les teintureries, à l'état de réactif pour le mordançage des étoffes. En trempant une étoffe dans l'acétate de plomb, puis dans l'alun (sulfate double d'alumine et de potasse), on précipite dans les mailles du tissu, par double décomposition, de l'acétate d'alumine, qui sert

de mordant aux couleurs. Le résidu insoluble de sulfate de plomb est à son tour un déchet des teintureries d'assez peu de valeur[1]. Dans les procédés de désargentation où l'on se sert d'acide acétique, on peut écouler une partie des résidus sous forme de cristaux d'acétate de plomb ; mais le marché est court et insuffisant pour des quantités considérables produites. On en est réduit alors à décomposer la majeure partie de l'acétate de plomb fabriqué.

b. Dans des variantes des mêmes procédés, le dernier terme de la décomposition des acétates de plomb par le carbonate de soude (donnant lieu à de la céruse), et des acétates de soude qui en résultent par l'acide sulfurique (donnant lieu à de l'acide acétique régénéré), est le sulfate de soude.

Ce sel cristallisé est de peu de valeur commerciale, environ 40 à 60 francs la tonne ; mais, pourvu que, dans des conditions locales données, il paye la valeur des deux réactifs employés, savoir : le carbonate de soude et l'acide sulfurique, pour opérer les réactions dont il est le point terminal, il remplira son but.

Les sulfates de soude de bonne marque se vendent assez bien et facilement aux cristalleries, etc. ; mais ceux de marques inconnues n'ont guère d'écoulement que dans les fabriques et usines de carbonate de soude, où on les mélange avec les sulfates bruts provenant de l'attaque du sel marin par l'acide sulfurique.

248. *c*. Les litharges pauvres sont souvent une forme sous laquelle on peut écouler des résidus plombeux. Les indications données (44) sur l'insufflation doivent être prises en considération pour ce cas spécial qui, dans certaines localités, peut constituer une ressource.

Les litharges ont toujours une valeur de 80 à 100 francs par tonne, *au-dessus* du cours du plomb marchand.

249. *d*. Enfin le plomb poreux, précipité par voie humide à l'état métallique, bien lavé et séché sous une couche de charbon, peut recevoir une petite application industrielle dans les piles Planté, d'Arsonval, Faure et autres (52). Le prix à Londres de ce plomb est assez élevé, à cause de sa fabrication spéciale directe et coûteuse. Si les fabricants d'accumulateurs s'adressaient pour ce produit aux usines de désargentation traitant les matières plombeuses, les crasses riches, par exemple, par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique et le zinc métallique, ils trouveraient probablement une certaine économie sur ce plomb, dont la qualité essentielle et désirée est de pouvoir se transformer facilement en oxyde de plomb.

250. Nous entrons maintenant en plein examen des méthodes techniques de désargentation, par la coupellation, par la cristallisation et par le zinc. Chacune de ces méthodes constituera une section du chapitre suivant.

1. Le sulfate de plomb est très réfractaire à la fonte. (Voir Métallurgie du Plomb).

CHAPITRE II

MÉTHODES DE DÉSARGENTATION AU POINT DE VUE GÉNÉRAL

PREMIÈRE SECTION

§ I COUPELLATION DIRECTE DES PLOMBS ARGENTIFÈRES. — ANALYSE DES PRODUITS. — § II. COUPELLE ALLEMANDE. — COUPELLE ANGLAISE. — § III. COMMENT LA CRISTALLISATION S'EST TROUVÉE PLUS ÉCONOMIQUE QUE LA COUPELLATION DIRECTE. — § IV. RAFFINAGE DE L'ARGENT.

§ I. COUPELLATION DIRECTE DES PLOMBS ARGENTIFÈRES. — ANALYSE DES PRODUITS.

251. Le procédé métallurgique diffère très peu du procédé du laboratoire (63 et suivant) : il s'agit de créer une coupelle poreuse, capable d'absorber, sous un vent oxydant, les oxydes de plomb et des autres métaux, c'est-à-dire les litharges de toutes sortes, et de laisser à la surface le plomb métallique non oxydé, dans lequel se concentre le métal précieux demeuré intact, c'est-à-dire non oxydé. Comme l'argent est inoxydable à la température de la formation des litharges (800-900°), et l'or également, s'il est présent dans le plomb, l'opération consiste à faire cette oxydation par filtration à la température indiquée jusqu'à élimination complète du plomb et des matières étrangères qui l'accompagnent, de manière à laisser sur le filtre ou coupelle les deux métaux nobles en question.

Les seules différences entre le procédé du laboratoire et celui des usines consistent :

1° En ce que la matière poreuse peut être d'os, de cendres de fougères, de cendres de savonnniers ou de marnes ;

2° Que la sole de matière poreuse est fixe, comme dans le four à laboratoire, où la coupelle se déplace et la voûte du moufle reste fixe, ou au contraire mobile, la matière poreuse servant de coupelle restant fixe et la voûte du moufle se déplaçant pour faire le chargement. Le premier appareil de coupelle est le four anglais, le second est le four allemand, et, chose assez singulière, c'est ce dernier, qui s'éloigne le plus de la forme usitée dans les laboratoires, qui est le plus ancien. On a construit récemment des fourneaux à sole fixe et à voûte seulement partielle-

ment mobile (suffisamment pour permettre l'introduction des ouvriers pour le battage de la sole) (four Czermak, Hongrie);

3° Que le plomb, qui se transforme par l'oxydation en litharges, n'est que partiellement absorbé par la sole, au contraire de la coupelle du four à moufle ; il s'écoule en majeure partie hors du four, soit le long des parois (coupelle allemande), soit dans des pots en fonte (coupelle anglaise);

4° Que le plomb qui s'écoule sous forme d'oxydes ou litharges, est remplacé à mesure de sa disparition, soit par des saumons placés près d'un point du four où ils fondent lentement (coupelle allemande et certaines coupelles anglaises), ou bien par cuillerées puisées à l'aide d'une cuiller en fer dans un chaudron ; alors le plomb fondu d'avance est introduit par un canal en fonte qui va de l'extérieur du four à l'intérieur (coupelle anglaise);

5° Que le plomb impur (antimoine, arsenic, soufre) éprouve un premier affinage sur toute la charge, dans la coupelle même (*abzug* et *abstrich*) et seulement un léger nettoyage de crasses noires portées au rouge cerise dans le petit chaudron.

252. Décrivons en quelques mots l'opération industrielle qui, nous le répétons, est théoriquement la même que celle qui s'exécute au moufle dans le laboratoire.

C'est en somme une filtration de l'argent, sous la flamme d'un foyer à une très haute température, — celle qui est nécessaire pour rendre fluide, non seulement le plomb argentifère, mais la litharge, — à 800°, par conséquent. Elle se fait dans un vase poreux, permettant l'imbibition de l'oxyde de plomb fondu ou litharge dans l'intérieur de sa masse, et refusant l'introduction du plomb métallique liquide et de l'argent, ce qui rend le plomb qui demeure de plus en plus argentifère. Ce vase poreux, de grandes dimensions, doit être agencé dans un appareil calorifique, produisant une réverbération de chaleur suffisante pour fournir les 800 à 950° de température voulus. L'oxygène nécessaire pour la transformation en oxydes doit être abondant, si, comme cela est requis, la marche doit être industrielle, c'est-à-dire rapide et économique : c'est à l'aide d'une soufflerie d'air (ventilateurs, machines soufflantes, jets d'air comprimé, de vapeur, etc.) que cet excès d'oxygène est produit sous forme de vent émanant d'une, deux et même trois tuyères.

253. Les os sont obtenus par calcination, dans un four analogue aux fours à chaux ; les tibias, fémurs, etc., de bêtes de somme recueillis sont soumis à l'opération de calcination, avec de la houille, du bois, et mieux du coke ; elle se fait généralement de nuit et à distance des habitations, pour éviter les odeurs de la combustion de matières organiques. 100 kilogrammes d'os bruts donnent 52 kilogrammes d'os blancs, si la cuisson est bien faite, déduction faite des incuits ou os noirs mal calcinés, qui sont mis à part et repassés dans une nouvelle opération. Les os blancs, triés à la main, sont broyés au moulin et tamisés. Ils ont, ainsi qu'il a été dit, la curieuse propriété de filtrer seulement la litharge fondue : cette propriété appartient aussi aux cendres de fougères, etc., et à certaines marnes friables.

La composition des os calcinés est celle d'un phosphate tribasique de chaux, déposé dans une cellule organique : cette dernière est composée à son tour d'une

substance qui, soumise à une ébullition prolongée, fournit la gélatine. Si l'on soumet les phosphates terreux à l'acide chlorhydrique ou sulfurique, la masse se transforme en une matière gélatineuse qui constitue la colle-forte. Lorsqu'on brûle les os pour la coupellation, la matière organique disparaît en oxyde de carbone, acide carbonique, etc. La composition chimique moyenne des os est d'ailleurs la suivante :

Matière organique animale	33
Triphosphate de chaux	57
Carbonate de chaux	8
Fluorure de calcium	1
Phosphate de magnésie	1

A cause de l'eau combinée, la perte par la calcination, au lieu de 33 pour 100, est de 32 pour 100. Les phosphates naturels calcinés ne donnent pas le même résultat que les os naturels calcinés : les cendres de fougères et les marnes calcaires, pas trop magnésiennes, remplacent les os ; mais l'imbibition est plus lente.

La composition des marnes, employées jadis pour la coupelle allemande et aujourd'hui pour la coupelle anglaise dans les usines d'Aguilas, Villaricos, etc. (Espagne), (mélangées à 30 pour 100 d'os), est la suivante :

Marne séchée à 100°	Eau hygrométrique	12,60	77,30
	Eau combinée	11,6	
	Silice	41,4	
	Alumine	20,8	
	Oxyde de fer	1,1	
	Chaux	traces	
	Magnésie	2,4	
	Alcalis	traces	
	Carbonate de chaux	18,2	21,70
	Phosphate de chaux	3,5	
			99 »

Les marnes naturelles de l'Oberhartz contiennent :

Silice :	de 21,22	à	22,24
Alumine :	5,39		6,77
Oxyde de fer :	3,54		5,39
Chaux :	65,65		66,41
Magnésie :	1,05		2,22

On fait souvent des mélanges artificiels.

Au Hartz : de marnes calcaires et marnes alumineuses avec schistes ou argile.
ou encore de calcaires (ou même chaux vive). 3p
et argile . . . . 1p (à Rothenbachhutte 2p et 1p)
A Freiberg : marnes naturelles 30p
— calcinées. 6p
Argile . . . . 0,25 à 1p

254. La confection du vase se fait dans un espace circulaire, soit en briques (comme dans la coupelle allemande), soit dans un cercle en fer (comme dans la coupelle anglaise). A cet effet, on prépare la masse avec le plus grand soin : il ne faut y laisser pénétrer ni pailles, ni fétus, ni brindilles de bois, ni parcelles de charbon ou de houille ; car si une substance combustible se trouvait mélangée accidentellement aux os, une fissure ou trou et par suite un écoulement de plomb, fort riche vers la fin de l'opération de la coupelle, se produirait infailliblement. On arrose le tas d'os calcinés avec une dissolution de 2 à 5 pour 100 de potasse d'Amérique, bleue ou autre [1]. L'agglutination de la masse pulvérulente est favorisée par cette addition de l'alcali qui achève de se carbonater à l'air : le liquide, ainsi interposé entre les molécules de phosphate d'os, tout en permettant, sous l'action de la chaleur, à la litharge de se loger dans les interstices, forme avec le phosphate de chaux un phosphate triple de potassium, calcium et plomb, qui donne une consistance à la coupelle suffisante pour résister au poids du plomb métallique, à la bataille de la flamme, tant dans l'intérieur du four qu'à la surface du bain, aux trépidations du four sous l'action du tirage, du vent des tuyères et sous l'effort incessant des outils.

La masse friable est jugée à point, lorsque, après un pelletage très soigné et une exposition de vingt-quatre heures à l'air libre sur une aire de l'atelier, une pelote de la masse, prise et serrée dans la main droite, lancée contre un mur, s'y colle et s'y fixe pour une partie, en laissant tomber environ la moitié de la quantité sur le sol : c'est une épreuve que les coupelleurs ne manquent pas de faire ; la masse ne doit pas laisser d'impression d'humidité aux doigts et se comprimer aisément en gardant l'empreinte de la forme donnée.

Le battage des os dans le vase de la coupelle se fait en spirale, à l'aide de pilons en bois ou en fer (fig. 56 et 57), de la façon suivante :

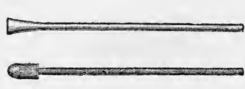


Fig. 56.

(Plus loin, p. 190, on trouvera d'autres dessins d'outils, en usage surtout pour la confection et le travail de la coupelle allemande).

On étend une première couche de 4 à 5 centimètres, sans presser ; puis on tasse la matière avec les pilons, en commençant par le centre du vase et terminant aux bords, en spirale, en suivant la flèche (voir fig. 58) : c'est la première passe (de O en A).

L'outil laisse comme impression sur la masse une infinité de cercles qui s'entre-croisent ; on revient ensuite à rebours de A en O, en ayant soin que le coup du pilon, dont la trace primitive est le cercle Z, par exemple, porte cette fois-ci de

1. En Angleterre et en Espagne, la proportion usuelle de potasse est de 2,25 % du poids des os.

manière à se croiser avec le cercle Y. En un mot, il faut arriver à ce que la masse totale soit composée d'un enchevêtrement intime d'écailles d'os, comme le repré-

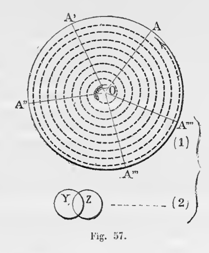


Fig. 57.

sente la coupe (fig. 58 — 1) toutes emprisonnées les unes dans les autres, de façon à ce que chaque petite portion de la coupelle soit encastrée dans les portions voisines. Lorsque cette première couche est bien pilonnée et lisse, on promène la pointe d'un couteau ou les dents d'un racloir ou peigne sur toute la surface pilonnée, en y faisant des rayures très voisines les unes des autres, en zigzags et formant de petits canaux creux peu profonds (fig. 59 — 2).

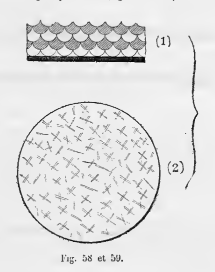


Fig. 58 et 59.

On remet alors une nouvelle couche de la masse friable et l'on procède au pilonnage de cette seconde tranche ou assise de la même manière qu'avant ; seulement

l'opération commence cette fois en A′, pour terminer en O ; la troisième couche commencera en A″, la quatrième en A‴, la cinquième en A⁗, et ainsi de suite. Il faut s'arranger de façon à terminer la dernière couche en A. Quand le battage est fait avec ce soin, que le séchage, à l'air et non au feu, a pu s'opérer convenablement, de sorte qu'on ne charge point le plomb sur une sole récemment faite et quelque peu humide, cette dernière résiste parfaitement. Pour aider à éviter les accidents de sole, déjà assez fréquents par eux-mêmes, malgré toutes les précautions indiquées, et toujours si désagréables, à cause des pertes de temps et quelquefois de métaux qui en sont la suite, nous avons cru devoir insister sur la confection des soles de coupelle.

255. La plupart des ouvriers coupelleurs mettent un grand amour-propre et un certain mystère dans la préparation des coupelles ; ils n'aiment pas que des étrangers assistent à leur manutention, qui exige, comme on le voit, une certaine habileté et un certain tour de main. Tout le secret dont ils font une si grosse affaire consiste dans ce battage de la sole en forme de spirale ou d'*escargot :* c'est leur expression d'atelier.

Ces coupelles, pour le travail de *concentration*, peuvent être un tiers en os, deux tiers en marnes ou cendres de fougère à la coupelle anglaise et toute en marnes à la coupelle allemande.

256. On appelle travail de *concentration* l'opération de coupellation préalable qui consiste à faire charger le plomb d'œuvre du lot qu'on veut coupeller en une seule opération, par portions successives, jusqu'à ce qu'on ait éliminé à l'état de litharges, à volonté, le tiers, la moitié, les trois quarts du métal plomb, de sorte que l'argent total du lot se trouve concentré dans les trois quarts, la moitié, le quart du poids primitif. Comme on ne pousse pas jusqu'à l'*éclair*, c'est-à-dire jusqu'à la disparition complète du plomb et à l'apparition de l'argent, la sole d'os peut être de moindre qualité : la sole d'os purs se réserve alors pour le second travail dit de l'*éclair*. Dans quelques usines allemandes cependant, on pousse souvent les deux opérations à la suite l'une de l'autre, la concentration et l'éclair, sur la même sole, faite de marnes ou de cendres de fougères.

La concentration a pour but principal de séparer les litharges, pauvres ou moyennement riches, des litharges tout à fait riches de la fin de l'opération. Si l'on chargeait, par exemple, sur 1 tonne de plomb d'œuvre du bain à 10 kilogrammes d'argent à la tonne, successivement, 3 tonnes de plomb d'œuvre à cette même teneur, la teneur finale du bain serait de 40 kilogrammes d'argent, et les litharges de l'éclair seraient évidemment trois fois plus riches que celles qui correspondent à la deuxième tonne, deux fois plus riches que celles qui correspondent à la troisième tonne, etc.

La production des litharges moyennement riches peut alors être confiée facilement à des apprentis coupelleurs ; l'opération finale de l'éclair ne peut l'être qu'à des coupelleurs expérimentés.

257. Les phénomènes de la coupellation en grand, quoique analogues à ceux du four du laboratoire, en diffèrent cependant en plusieurs points comme on l'a

vu (251). D'abord la flamme lèche le plomb, comme dans le four d'essai décrit (66). Le vent des tuyères est dirigé de façon à ce qu'il souffle vers le centre et pousse des vagues de litharges vers la rigole de coulée. Supposons la sole de la coupelle bien séchée, chargée de plomb d'œuvre et amenée lentement au rouge cerise, sans vent. On obtient d'abord du plomb fondu noir, recouvert de crasses noires, qui sont des litharges très impures numéro 1, appelées *abzug*. Les corps les moins fusibles alliés au plomb (fer, zinc, antimoine) sont expulsés et nagent sur le bain avec tous les caractères que nous avons décrits (142 et suivants) : pellicules aigres et plates de fer oxydé, taches huileuses d'oxyde d'antimoine, magma cassant et jaunâtre d'oxyde de zinc, etc., etc. Ces *abzug* ne pouvant ni se fondre ni s'écouler par le canal ou rigole de sortie des litharges dont il sera question tout à l'heure, il faut les enlever à l'aide d'un râteau ou râble de la surface du bain par la porte de travail.

258. Voici la composition de ces *abuzg*, qui, suivant l'impureté des plombs, s'élèvent souvent à un assez fort poids, mais n'atteignent généralement pas au delà de 2 pour 100 du plomb d'œuvre (pour les plombs d'œuvre moyennement sales provenant soit des fours à manche de la fonte de minerais soit des culots riches et des retours d'opération de la cristallisation ou du zingage).

	ABZUG DE PONTGIBAUD (FRANCE) (Analyse de Rivot)	ABZUG DE POULLAOUEN (FRANCE) (Analyse de P. Berthier)
Plomb (Pb)	25 »	32,4
Oxyde de plomb (PbO)	53,1	55,1
Oxyde de zinc (ZnO)	4,6	5 »
Oxyde de cuivre (CuO)	1,1	4,6
Oxyde de fer (FeO)	5,4	5,4
Oxyde d'antimoine (Sb^2O^3)	0,5	4,8
Acide arsénieux (As^2O^5)	3 »	»
Carbone (C)	5,6	»
Soufre (S)	»	6,8
Os mélangés (phosphate de chaux)	»	7,3
	95,3	101,4[1]

1. Ces chiffres diffèrent de ceux donnés par M. Bruno Kerl.

259. Bientôt après surviennent, quand le vent a été donné, d'autres nettoyages à faire, assez fréquents, de matières déjà plus molles, mais encore flottantes et noires sur le bain rouge cerise; elles ne sont pas encore suffisamment liquides pour pouvoir passer par la rigole des litharges : ce sont des matières surtout antimoniales ; les *abstrich*, qui représentent 3 1/2 pour 100 environ du poids du plomb d'œuvre ; c'est-à-dire que c'est ordinairement ce poids de litharges impures n° 2, qu'on tire du four, jusqu'au moment où l'écoulement normal des litharges courantes par la rigole s'établit.

Cette période est quelquefois courte (Tarnowitz), quelquefois très longue (Rothenbach) : dans ce dernier cas, il se forme quelquefois un bord annulaire de matière scoriacée, qui doit être enlevée avant l'éclair : des ruptures de ce bord pourraient donner lieu à des cavités, où le vent s'engouffre et produit des vagues violentes de litharges qui donnent lieu à des oscillations du bain et par suite à des écoulements de plomb.

Voici la composition fort variable des litharges n° 2 ou *abstrich* de plusieurs usines, d'après les analyses de P. Berthier, Rivot, Rammelsberg, Fournet, Ernst, von Lill, etc.

	USINES DE						
	VILLEFORT (France)	MULDA (Freyberg)	POULLAOUEN (France) (1)	KATZENTHAL (Allemagne) (4)	HOLZAPPEL (Nassau) (5)	PONTGIBAUD (France) (2)	CLAUSTHAL (Hartz) (3)
Oxyde de plomb (PbO). .	82 »	95,5	84 »	83 »	68 »	89,5	63,21
Oxyde de zinc (ZnO) . .	»	1,1	5,2	»	»	1,5	»
Oxyde de cuivre (CuO). .	»	0,5	0,8	»	»	0,2	0,41
Oxyde de fer (FeO) . . .	»	0,3	»	»	4 »	2,6	2,05
Oxyde d'antimoine (Sb^2O^3)	17,6	»	9 »	»	14 »	»	18,51
Acide arsénieux (As^2O^3) .	»	2,3	»	6,2	»	0,7	»
Soufre (S).	0,4	»	»	»	»	»	»
Os mélangés de la coupelle.	»	»	»	5 »	14 »	»	9 »
Totaux.	100 »	99,7	99 »	99,2	100 »	94,5	93,18

	USINES DE						
	CLAUSTHAL (Hartz) (3 *bis*)	SIEGEN (Allemagne)	POULLAOUEN (France) (1 *bis*)	KATZENTHAL (Allemagne) (4 *bis*)	PONTGIBAUD (France) (3 *bis*)	KAPNIK (Hongrie)	ALTENAU (Hartz)
Oxyde de plomb (PbO). .	62,63	52,52	63,6	67,6	89,2	55,28	67,13
Oxyde de zinc (ZnO) . .	»	»	7,0	0,2	1,05	»	0,38
Oxyde de cuivre (CuO). .	»	0,36	»	0,4	0,2	0,05	»
Oxyde de fer (FeO). . .	3,13	0,36	»	4,4	2,6	0,58	»
Oxyde d'antimoine (S^2bO)	29,34	43,58	28,6	»	»	42,90	51,10
Acide arsénieux (As^2O^3).	»	»	»	19,7	0,7	2,34	»
Soufre (S).	»	»	»	0,3	»	0,07	2,23
Silice.	»	»	1,6	»	»	»	»
Chaux	3,86	»	»	7,6	»	»	»
Alumine	»	3,18	»	»	»	»	»
Plomb	»	»	»	»	»	0,45	»
Totaux	98,96	100,00	100,8	106,2	94,2	99,67	100,84

D'après Rammelsberg, l'analyse de Clausthal (3 *bis*) correspond à un sel défini : $3PbO + Sb^2O^5$; l'analyse de Siegen à : $2PbO + Sb^2O^5$.

L'analyse de Poullaouen (1) correspond à l'abstrich final, et celle (1 *bis*) à l'abstrich du commencement; celle de Katzenthal (4) correspond à l'abstrich final et

(*4 bis*) du commencement; celle de Pontgibaud (3) à l'abstrich final et (3 *bis*) du commencement; celle de Holzappel à l'abstrich final.

Ces deux catégories de litharges impures : *abzug* et *abstrich*, sont mises à part, pour leur traitement ultérieur, comme antimoniales et donnant lieu à des plombs laques; la teneur de l'antimoine, en effet, varie, dans les premières, de 1/2 à 5 pour 100, et dans les secondes, de 9 à 44 pour 100. Un peu de cuivre se présente surtout dans les *abzug;* mais ce métal se trouve principalement dans les dernières litharges avant l'éclair et même avec l'argent, dans la masse qui résiste à la filtration; il ne s'écoule que fort petit à petit avec les litharges ordinaires n° 3 en *normales*.

260. Les litharges normales ou n° 3 se répartissent en trois lots :

a). une portion s'imbibe dans la masse poreuse de la coupelle;

b). la partie principale s'écoule au dehors au moyen d'une rigole. La litharge étant plus légère que le plomb (son poids à l'état solide est de 7900 kilogrammes au mètre cube, celui du plomb de 13 570 kilogrammes) surnage le bain, lorsqu'elle est abondante. Le plomb fondu dans un vase creux prend une surface bombée, convexe, au contraire de la litharge qui prend une courbure concave, d'autant plus prononcée que le vent la repousse plus vivement vers les bords. Il y a donc au bord de la coupelle (voir fig. 60),

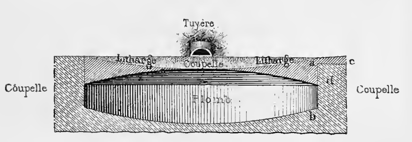


Fig. 60.

une épaisseur de *a* en *b*, au contact des os *d*, que l'ouvrier peut entamer par une coupure ou rainure *a c*, laissant le plomb dans le vase et permettant à la litharge de s'écouler au dehors du fourneau.

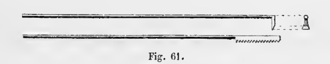


Fig. 61.

C'est ce canal de sortie *ac* des litharges (ou rainure ou rigole) qu'on rabaisse successivement avec un crochet ou avec une scie ou couteau (voir fig. 61), quand le niveau du bain baisse; qu'on bouche avec de la pâte d'os, si on veut le supprimer,

pour le remplacer par un nouveau canal ; — toutes manipulations qui exigent du coupelleur une assez grande habileté, s'il veut éviter l'écoulement au dehors d'un mélange de litharges et de gouttelettes de plomb métallique riche, car ce plomb a la teneur moyenne du bain. L'écoulement du petit filet de litharges par la rigole doit être rigoureusement proportionnel à la charge du plomb qu'on renouvelle, plomb qui a reçu le nom de *filage*. On fait *filer* le plomb nouveau remplaçant le plomb qui s'est oxydé, soit en le déposant par petits pains moulés circulairement sur les bords d'une porte du four (four allemand), soit en petites barres ou saumons de faible section, placés dans un canal de fonte, d'où ils disparaissent peu à peu, en les poussant de temps en temps, à l'état de gouttes, sous la réverbération intense du foyer (four anglais) ; soit enfin par cuillerées puisées dans un chaudron, où le plomb est fondu d'avance (four anglais). Le filage par gouttes facilite l'oxydation par toutes petites portions du plomb introduit et permet, à cause de cette lente fusion, un réglage peut-être plus facile du niveau du bain qu'avec l'alimentation à la cuiller, qui provoque aisément des bouillonnements du bain.

La composition des litharges *normales* est d'ailleurs de 92 pour 100 de plomb pour 8 d'oxygène : nous en donnons ci-après plusieurs analyses.

261. *c*). Les litharges *riches* ou de *concentration* sont désignées par ce nom lorsqu'elles procèdent de l'épuration du plomb concentré enrichi : la suppression du filage ; l'élévation croissante de la température par des soins spéciaux donnés au foyer ; l'augmentation légère du vent ; une surveillance minutieuse pour empêcher la sortie du plomb dans la rigole des litharges ; un réglage du tirage pour éviter les fumées rouges, indicatrices de volatilisation exagérée de plomb et par suite d'argent : telles sont les caractéristiques de cette dernière phase de l'opération qui précède l'éclair. Le niveau du bain n'étant plus alimenté, le plomb diminue peu à peu de volume ; le tournoiement des litharges devient intense ; l'argent, sous un coup d'œil un peu horizontal, dessine parfaitement son globe miroitant dans la masse, plus foncée de couleur, quoique liquide et brillante ; les teintes de l'arc-en-ciel en mille nuances, dans lesquelles le bleu azur domine, parcourent les flancs du bain ; le gâteau d'argent émerge peu à peu ; l'éclair en grand se produit, sous les efforts du foyer, de la flamme et du vent, qui portent le four à près de 1000°. Aussi la volatilisation dans cette dernière période est-elle réelle et presque forcée, à moins d'un excellent ouvrier.

262. L'éclair s'étant produit, si le métal fin à l'état pâteux et miroitant, — dont on prélève de petits dés d'épreuve (avec l'outil représenté figure 62), — indique

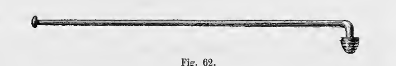


Fig. 62.

encore la présence du cuivre, on recharge quelques saumons de plomb, autant que possible d'une teneur élevée en argent. On repasse aussi à ce moment les résidus de raffinage des lingots d'argent, les particules d'argent incrustées dans les

briques et les creusets du raffinage broyés et lavés, le borax ou le verre fondus imprégnés de gouttelettes d'argent et qui ont servi de fondants dans cette opération d'épuration. De fréquents essais de l'argent brut, qu'on touche le moins possible avec l'outil et en tout cas très délicatement et qui se dépouille peu à peu des dernières matières étrangères dans la flamme oxydante, faits au four à coupelle d'essai ou par voie humide, révèlent l'état du métal, qui tant qu'il coupelle sans addition de plomb, est loin d'être à point. D'ailleurs les caractères de plasticité, de brillant, de couleur, de cassure, de consistance, après refroidissement dans l'eau des prises d'essai, caractères que le coupelleur acquiert pratiquement, à force d'exercer son métier, caractères qu'il examine de 5 en 5 minutes d'abord, de minute en minute ensuite, sont ceux qui le guident pour obtenir de l'argent brut convenable.

263. Pendant cette phase de l'opération dernière, la maçonnerie du four subit des corrosions énergiques ; le plomb en vapeur qui s'élève du bain s'oxyde et s'attaque à la silice des briques même les plus réfractaires : celles-ci laissent tomber de la voûte du four des gouttes de silicate de plomb et chaux de couleur rouge sang, assez difficiles à éliminer, après refroidissement du gâteau d'argent ; aussi la qualité des matériaux réfractaires des fours à coupelle a-t-elle une considérable importance.

Les briques faites avec de l'argile réfractaire anglaise de Stourbridge sont celles qui réussissent le mieux jusqu'à ce jour. La composition de cette argile est la suivante :

Silice (SiO^3). . . .	: 47,50
Alumine (Al^2O^3). . .	: 37,40
Eau combinée. . .	: 15,10

Ni fer, ni chaux, ni magnésie, ni alcalis[1].

1. Peut-être convient-il d'indiquer ici, d'une façon tout à fait générale, que l'oxyde de zinc étant indubitablement un des corps les plus réfractaires connus, il pourrait servir de base aux briques métallurgiques devant résister à de hautes températures et à certaines réactions. L'oxyde de zinc exige de 25 à 30 fois son poids de litharge pour devenir fluide, — ce qui est certes une caractéristique formelle de la qualité réfractaire. — On devrait, croyons-nous, faire des essais pour l'introduire comme base dans la fabrication des briques réfractaires destinées à supporter des températures du blanc éblouissant et les corrosions des matières métalliques s'attaquant à la silice, comme celles développées dans les fours à coupelle, et surtout dans les fours de ressuage : *Martin*, *Siemens*, *Ponsard*, etc., et dans la cornue ou convertisseur *Bessemer*.

D'après les rapports de M. *Lan*, professeur de métallurgie à l'École des Mines, inspecteur des Mines (*la Métallurgie à l'Exposition de* 1878, § 11 : *Préparation des matières réfractaires*, p. 529, t. XV, des *Annales des Mines*, 1882), les diverses tentatives faites sur les briques à base d'alumine (Bauxite), à Saint-Étienne, n'ont pas donné tous les bons résultats qu'on en espérait. L'alumine, du reste, n'est pas, d'après M. Lan, la base la plus énergique et la plus efficace sous ce point de vue. La magnésie a réussi mieux dans les briques siliceuses de *Dinas* à *Ivry*, et surtout dans celles de *Danowitz*.

Des briques préparées et formées d'oxyde de zinc (60 pour 100) et quartz ou sable (40 pour 100) avec assez d'*oxychlorure* de zinc pour agglomérer la matière, de façon à en faire une pâte presque dure, qui, avant d'être tout à fait sèche, a été comprimée sous une presse hydraulique sous forme de briques dans des moules, nous ont donné à un haut degré la qualité réfractaire. Ces briques, séchées ensuite fortement à l'air, durant 15 à 20 jours, puis portées dans un four à haute température, pour la cuisson, résistent bien aux réactions de la litharge, le plus corrosif des réactifs à chaud.

Nous avons donné récemment le conseil à l'ingénieur directeur des grandes briqueteries des *Deux-Næth*, à *Duppel*, de faire un essai de cette fabrication en grand, et de pousser dans cette voie ses

264. Le gâteau d'argent est noyé avec de l'eau, envoyée avec un conduit de tôle dans le four, lorsqu'on a laissé baisser la température, jeté à bas le vent et le feu du foyer : on le coupe ensuite au ciseau pour le raffinage, après l'avoir frappé avec des marteaux sur les points où les taches de litharges ou de briques fondues sont adhérentes. Dans la coupelle anglaise (voir fig. 76), on a l'habitude de laisser rocher et de percer la sole en dessous en *c*, en faisant un nouveau réchauffage pour amollir le gâteau d'argent et profiter de son état pâteux et semi-fluide, pour le grenailler dans l'eau d'un bassin *h* amené au-dessous du trou de coulée. Ce trou s'ouvre à l'aide d'un vilebrequin *bd* ; l'outil, manié par la poiguée *a*, prend ses points d'appui en *c* et *d*, à l'aide d'un petit tasseau en acier, appuyé sur une barre de fer rigide *ef*. Le bassin armé de roues est guidé par un ringard dont le crochet s'introduit dans l'anneau *g*.

Dans plusieurs usines où la coupelle allemande est en usage, on introduit dans le gâteau d'argent, vers la fin de l'opération, alors qu'il est encore pâteux, un certain nombre de ciseaux en fer, qui divisent la masse en fragments ou secteurs. Lorsqu'on a versé l'eau, à l'aide d'un canal pour le noyer, on exécute le défournement du gâteau, et de cette façon le dépècement en morceaux devient plus facile : briser une plaque d'argent tout d'une pièce est, en effet, chose dure et longue ; des débris et des particules sont lancées en toutes directions, sous le choc des outils et principalement du marteau sur la tranche.

L'envoi d'une masse d'eau, dans les fours à coupelle allemands, offre plus d'un inconvénient. L'argent, saisi par l'eau, végète et tend à envoyer dans les profondeurs de la sole des racines plus ou moins adhérentes, au moment de sa solidification et de l'expulsion de l'oxygène occlus. De plus, malgré les soins apportés à la confection de la sole, il est bien rare que, — soit par des accidents de travail, des excavations des outils, soit par l'insuffisance ou l'inégalité du battage en certains points, — il ne reste point, à mesure que le plomb se retire, de petits lacs ou étangs, à la surface de la sole, où l'argent se coupelle isolément et donne lieu alors à de petites plaques terminées bien avant l'éclair définitif [1]. L'eau fait donc végéter et cracher ces plaques isolées, qui sont portées à une très haute température : d'abord, parce que la chaleur du four est volontairement et forcément élevée vers la fin de l'opération pour arriver à l'éclair et maintenir fondu un alliage de plus en plus infusible ; ensuite, parce que la combustion du plomb ou, autrement dit, sa transformation en oxyde, s'exerçant maintenant sur une moindre masse, qui auparavant fournissait de ce fait un calorique considérable, diminue ; de sorte que cette source de chaleur disparaissant doit être remplacée à mesure à l'aide d'une flamme plus énergique du foyer, ainsi que d'une plus grande abondance de vent.

A Pontgibaud, on refroidit le gâteau, en lui envoyant de l'air froid pendant quelque temps.

recherches, pour perfectionner encore davantage les qualités qu'on exige des matières tout à fait réfractaires. L'oxychlorure de zinc est fabriqué en dissolvant du zinc métallique dans l'acide chlorhydrique du commerce, jusqu'à neutralisation de ce dernier, puis en introduisant de l'oxyde de zinc, mélangé aux proportions indiquées de quartz blanc, jusqu'à consistance très épaisse de la pâte qui doit entrer dans les moules et subir ensuite le séchage. Ces briques sont blanches, assez lourdes et offrent certainement plus de résistance que les briques réfractaires siliceuses, alumineuses et magnésiennes aujourd'hui en usage dans les usines à plomb.

1. Des vols d'argent fort célèbres, à Przibram, ont été pratiqués de la sorte, en laissant à

264 *bis*. Les dernières litharges de concentration ou riches, ont une composition variable avec le plomb de concentration ; c'est généralement le cuivre qui domine, quelquefois le bismuth, surtout à Muldahutte (Freyberg) et au Bas-Hartz.

Voici la composition des litharges riches bismuthifères de Muldahutte, d'après Rammelsberg :

Oxyde de plomb (PbO) :	58,13
Oxyde de bismuth (BiO) :	35,25
Oxyde d'argent (AgO) :	0,71
Oxyde de cuivre (CuO) :	0,28
Silice (SiO^3) (des parois du four). . .	3,75
	98,10

D'après les raisons énoncées (21 à 24), il n'est point probable que l'argent soit à l'état d'oxyde dans ces litharges, mais à l'état de métal empâté dans l'oxyde de plomb.

Il y a, du reste, une raison assez péremptoire pour qu'il en soit ainsi : sous l'action du plomb métallique en excès du bain, l'oxyde d'argent, qui pourrait, croit-on, se former à la température de 900 à 980°, se réduira immédiatement à l'état métallique, l'oxygène passant au plomb qui en est très avide.

Le bismuth donne au gâteau d'argent un aspect vernissé et aux litharges, une couleur verte, noirâtre ; elles sont traitées pour bismuth, par le procédé Patera, (voir Métallurgie du Bismuth).

Ce métal se glisse surtout dans les litharges finales ou riches ; une partie reste avec l'argent de l'éclair, et disparaît du reste au raffinage de l'argent, dans les os et dans les fondants. Le bismuth se rencontre également dans quelques plombs du Haut et du Bas-Hartz, et dans ceux de Joachimsthal ; on ne le trouve guère dans les plombs espagnols[1] (Voir les tableaux ci-après).

Voici un tableau qui résume différentes analyses de litharges faites par divers auteurs :

dessein des points faiblement battus dans la sole de la coupelle formant des sinuosités, des anfractuosités, etc.

1. La présence du bismuth dans les plombs facilite la coupellation, qui exige une température moindre, mais qui est plus lente ; la volatilisation du bismuth paraît être de même ordre que celle du plomb. D'après Kayser, les gouttelettes sphériques bismuthifères, qui se forment à la surface des gâteaux d'argent comme des excroissances, tiennent peu d'argent (2, 3, jusqu'à 25 %), lorsque l'argent n'est pas avancé en fin, et 45 jusqu'à 98 % d'argent, lorsque le gâteau est à peu près pur.

Les alliages plombo-argento-bismuthifères, avant l'éclair, qui présentent ces mêmes petites sphères bismuthifères, sont, au contraire, très riches en argent, tandis que la masse de l'alliage reste encore relativement assez pauvre.

Dans les produits de la coupellation allemande à Przibram, M. Mrazek a trouvé les teneurs suivantes de bismuth :

a) Dans les fonds de coupelle, au-dessous du centre d'argent :	0,798	pour 100
b) — — près des bords.	0,657	—
c) — — en dehors.	0,032	—
d) Dans les plombs fournis par la réduction des litharges.	0,553	—
e) Dans les plombs marchands pattinsonnés en provenant.	0,002	—

	LITHARGES ROUGES		LITHARGES JAUNES						LITHARGES noires	LITHARGES ORDINAIRES		LITH. SUCCESSIVES (WYANDOTTE)		
	PRZIBRAM	FREYBERG (Muldahutte)	PRZIBRAM	FREYBERG	FREYBERG	FREYBERG	CLUSTHAL	LANTENHAL	FREYBERG	PRZIBRAM	(SIEBENBURGER)	comment. de l'opération	milieu de l'opération	fin de l'opération
Oxyde de plomb (PbO)	98,19	96,35	97,72	96,21	99,10	97,49	99,69	97,11	94,68	97,88	90,208	95,508	98,288	95,596
Oxyde de bismuth (BiO)	»	»	»	»	»	»	»	0,15	»	»	»	»	»	»
Oxyde de cuivre (CuO)	0,25	1,35	0,15	0,82	0,76	0,95	0,04	0,18	0,59	0,24	0,032	0,29	0,36	1,41
Oxyde de fer (FeO)	»	0,66	0,39	0,41[1]	»	»	traces	0,19	0,59	»	0,212	2,82	0,66	1,24
Oxyde de zinc (ZnO)	»	»	»	1,31	»	»	»	0,07	»	»	»	»	»	»
Argent (oxyde d') (?)	0,002	»	0,001	0,003	»	»	»	»	»	0,002	0,007	0,032	0,072	1,314
Acide antimonieux (Sb^2O^3) [3]	0,22	»	»	0,10	14	1,56	0,02	1,50	»	0,26	0,370	1,35 (antimonieux + arsénieux)	0,62 (antimonieux + arsénieux)	0,44 (antimonieux + arsénieux)
Acide arsénieux (As^2O^3)	traces	»	»	1,21	»	»	»	»	»		0,071 (a)			
Silice (SiO^3)	»	0,45	0,10	»	»	»	»	0,80	0,59	traces	0,601 (a)	»	»	»
Alumine (Al^2O^3)	0,07	3,19	»	»	»	»	»	»	2,00	0,07	1,130	»	»	»
Chaux (CaO)	0,19	»	0,75	»	»	»	»	»	»	0,24	0,375	»	»	»
Magnésie (MgO)	traces (ac. sulf.)	»	traces	»	»	»	»	»	»	traces (ac. sulf.)	1,830	»	»	»
Soufre (S)	0,16	»	»	»	»	»	»	»	»	0,10	4,912 (b)	»	»	»
Acide carbonique (CO^2)	0,48	»	traces	»	»	»	»	»	»	0,66	»	»	»	»
Oxyde de nickel (NiO)	»	»	»	»	»	»	»	traces [2]	»	»	»	»	»	»

Les litharges rouges proviennent du centre des loupes : la coloration rouge ou jaune ne provient que d'une modification moléculaire isomérique, favorisée par l'occlusion de l'oxygène (45); on favorise aussi la production des litharges rouges, en laissant se former des loupes de 1 à 2 T. de litharges : en automne, paraît-il (influence atmosphérique, sans doute) on les produit plus facilement (?)

(a) Acide arsénieux : 0,071 ; acide arsénique : 0,601. — (b) Les litharges pauvres tenaient : Ag = 1^k,200 à la T. ; ZnO = 0,19 ; Fe^2O^3 = 0,32 ; les litharges riches tenaient : Ag = 1^k,300 à la T. ; ZnO = 0,12 ; Fe^2O^3 = 0,31.

1. Le zinc s'oxyde rapidement et s'écoule principalement, ainsi que le fer, dans les *abstrich* surtout.

2. Le nickel et le cobalt s'écoulent surtout dans les *abstrich*, à la faveur de l'arsenic et de l'antimoine, avec lesquels — on le sait — ils ont la plus grande affinité. Le nickel suit facilement le cuivre dans les litharges courantes.

3. L'antimoine disparaît surtout dans les abstrich et dans les litharges premières jaunes de la coupelle ; il persiste toutefois jusqu'à la fin de l'opération, si les plombs sont très antimonieux ; les dernières litharges, avant l'éclair, en contiennent encore, ainsi que du cuivre, et quelquefois du fer. Les analyses suivantes de MM. Sturm, et Mrazek (dans le *Leoben Jahrbuch*, 1864, p. 49) font voir que l'antimoine disparaît surtout dans les premières litharges : la coloration noire, huileuse, caractéristique suffit du reste pour guider le coupelleur sur la nature antimonieuse des litharges.

	ANTIMOINE (Sb)	CUIVRE (Cu)	FER (Fe)
Plomb brut d'origine	0 37	0 93	traces
Idem, après liquation et 2 perchages	traces	0 05	0 01
Abstrich	12	3 54	0 16
Litharges noires (très antimonieuses)	7 08	0 56	0 24
Deuxième série id.	4 80	0 20	0 12
Litharges courantes	traces	1 42	0 51

La fluidité et la couleur des litharges indiquent la température du four et guident le coupelleur. Les vapeurs plombeuses, en bonne marche, dans le four à coupelle allemand, doivent laisser voir la moitié du four clairement; si l'*œuvre a trop chaud*, les vapeurs empêchent de voir, les litharges ne se figent que très lentement et coulent loin du four; si l'*œuvre à froid*, leur course est lente, et la surface du plomb tend à se rider et à se figer; la production en litharges est alors presque nulle.

A Pontgibaud, on soumet les litharges au broyage, lavage et séchage au vent pour les livrer au commerce.

265. La conduite des rigoles dans les fours à coupelle est chose essentielle. La règle que suivent en général les ouvriers habiles, c'est de les faire assez profondes pour qu'elles s'écoulent rapidement en un grand ruisseau, sans toutefois atteindre au plomb sous-jacent : de la sorte on a un travail rapide; 2° de les tailler de façon à ce que, si le vent s'arrête, elles ne coulent plus; 3° que le plomb soit toujours largement couvert d'une bonne couche de litharges : cette dernière doit être telle qu'elle protège le bain de plomb contre une trop rapide volatilisation de métaux et n'exige point cependant, pour se maintenir bien liquide, une trop haute température; en sus d'une plus grande dépense en combustible, cela donnerait lieu à une absorption considérable de plomb oxydé dans la sole, à une perte de métaux par volatilisation, et surtout à un enrichissement en argent des litharges qui s'écoulent au dehors.

266. Les fonds de coupelle sont des magmas de phosphate de chaux ou de marnes calcinées, contenant : potasse, chaux, oxyde de plomb et généralement toutes les bases formant les impuretés de plomb. Comme la silice est présente, souvent par enlèvement aux briques du four, ces fonds de coupelle forment en réalité un phosphosilicate de plomb, de chaux et d'autres bases métalliques.

Voici quelques analyses de fonds de coupelle :

	COUPELLE ALLEMANDE (MARNES)		COUPELLE ANGLAISE (OS)
	Joachimsthal	Neusohl	d'Aguilas Marin y C° (1)
Oxyde de plomb (PbO)	70,60	66,95	62,10
Oxyde de bismuth (BiO)	»	»	»
Oxyde de cuivre (CuO)	»	0,27	0,15
Oxyde de fer (FeO)	»	2,81	0,10
Oxyde de zinc (ZnO)	»	»	0,02
Argent (oxydé ?) (Ag)	»	0,02	0,03
Acide antimonieux (Sb^3O^5)	»	3,40	2,08
Acide arsénieux (As^2O^3)	»	1,35	»
Acide arsénique (As^5O^5)	»	5,44	»
Silice (SiO^3)	3,50	6,20	9,04
Alumine (Al^2O^3)	1,50	2,35	6,02
Chaux (CaO)	11,20	10,40	13,35
Magnésie (MgO)	traces	»	3,06
Acide phosphorique (PhO^5)	»	»	14,04
Acide carbonique (CO^2)	traces	»	traces
Soufre (S)	13,20	»	»

1. Analyse de l'auteur.

267. Les fumées des fours à coupelle sont généralement très riches : on les recueille dans des galeries de condensation et elles font l'objet d'un traitement spécial dans la plupart des usines. On les incorpore fréquemment à de la chaux et à du minerai d'oxyde de fer; le tout est moulé en boules ou en briquettes, qu'on passe avec les fonds de coupelle et autres résidus d'usines, au four à manche; car ni les fumées, ni les fonds de coupelle ne se laissent traiter au four à réverbère.

§ II. A. COUPELLE ALLEMANDE. — B. COUPELLE ANGLAISE.

A. *Coupelle allemande.*

268. *α.* **Appareils.** — La coupelle allemande est représentée dans son antique simplicité, fig. 63, en coupe horizontale : *A* est la grille, *B*, la porte de sortie des litharges; *F*, l'orifice des deux tuyères du vent; *E*, la porte par laquelle on charge le plomb de filage; *C* et *G*, des portes de travail, par lesquelles l'ouvrier opère avec ses outils; *D*, la cheminée. Cette figure représente le four à coupelle, avant d'y battre la sole d'os, de marnes ou de cendres de fougères : pour cette opération, le chapeau mobile est enlevé.

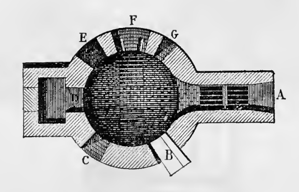


Fig. 63.

La figure 64 représente la perspective du four : *f* est la rigole des litharges qui viennent couler le long de la plaque *B*; *F* est le chapeau mobile, en terre réfractaire, garni en fer et suspendu par des chaînes à une grue *H* qu'on manœuvre à l'aide d'un petit treuil G. Quand la sole d'os ou de marnes est battue et le plomb d'œuvre, moulé en pains ronds, chargé, on place le chapeau mobile sur le faîte du four et on lute soigneusement la jonction du chapeau avec la circonférence du four. *C* et *D* sont les portes de travail; *A* le foyer.

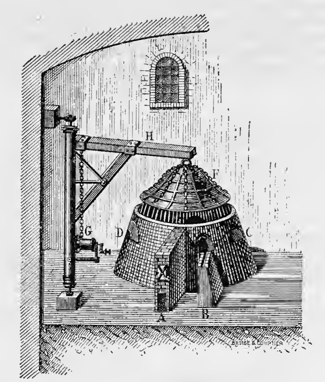


Fig. 64.

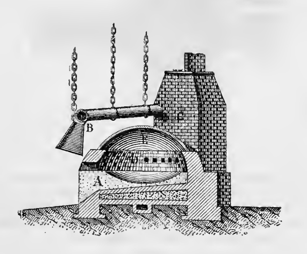


Fig. 65.

La sole repose sur une concavité de briques à sec qui est établie elle-même sur un lit de scories de plomb.

Les coupes figure 64 (coupelle marchant au bois) et figure 65 (coupelle marchant à la houille) montrent la sole, soutenue par ce lit de briques formé par une croix, et ce lit est soutenu à son tour par une couche de scories.

Les figures précédentes se rapportent à des fours de petites charges de plomb d'œuvre.

A, figure 65, est la coupelle en marnes; *E*, le chapeau; *C*, la cheminée; *B*, le tuyau des gaz qui s'échappent par la porte de travail; *O*, les orifices des tuyères (5 à Larnowitz).

Les fig. 66 et 67 représentent, en coupe transversale et horizontale, les fours ovales à grande charge de Freyberg. La fig. 68 donne la perspective de ce même four, marchant au bois. On en a construit récemment qui marchent à la tourbe (1874) et qui ne diffèrent que par les dimensions du foyer et l'adjonction sous la grille d'une tuyère fournissant de l'air.

Les lettres ont la signification suivante :

A, grille du foyer. — B, porte des litharges. — C, ouvreaux pour l'échappement de l'humidité. — D, grue. — F, chapeau mobile. — G, porte des tuyères. — H, porte de chargement, etc.

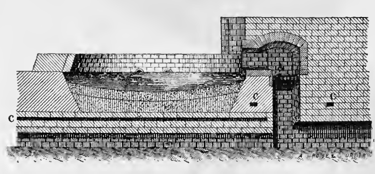


Fig. 66.

Les tuyères portent généralement à leur intérieur des tringles de fer à crochets, auxquels sont suspendus des papillons ou petites plaques de tôle mobiles, placées devant les tuyères et dans le four : elles sont destinées à faire éventail du vent et à le répartir également à la surface du plomb. Les tuyères se déplacent quelquefois, lorsque le bain de plomb baisse; elles sont généralement au nombre de deux; elles sont dirigées de manière à chasser les litharges dans la rigole; dans la période de l'éclair, le vent doit se croiser un peu en arrière du centre du bain.

Le foyer est alimenté au bois; on n'a adopté la houille que récemment. La fig. 65 représente le four à coupelle allemand marchant avec ce combustible. Dans la constitution du four représenté ci-dessus, fig. 65, on notera quelques changements apportés dans la forme des coupelles du côté de la rigole, pour

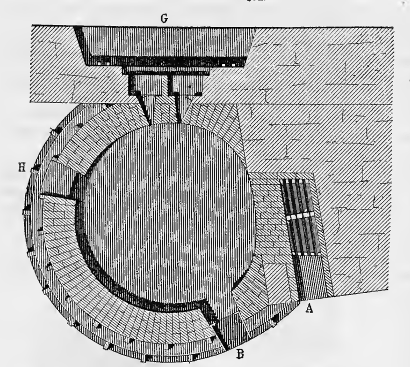


Fig. 67.

Fig. 68-69.

leur plus facile creusement; les dessins font d'ailleurs voir les diverses modifications faites, faciles à comprendre.

269. On a construit plus récemment encore, à Przibram (Czermak), des fourneaux de coupelle fermés : une partie seulement du couvercle s'ouvre sur deux côtés, de façon à y laisser pénétrer les batteurs de la sole. Les secteurs s'enlèvent à l'aide de chariots roulant sur des rails aériens. Le nombre des tuyères est de trois; les foyers sont au nombre de deux également fermés; ils sont en outre munis de tuyères au-dessous de la grille, pour alimenter le tirage. On y brûle du bois ou de la houille à volonté.

D'autres fourneaux ont été construits sur le même type, en remplaçant les foyers par des générateurs à gaz Siemens. Les gaz de la combustion arrivent des deux côtés de la sole; la flamme et les produits de la combustion sont appelés au centre du four par une cheminée verticale mobile, qui se déplace et se meut également à l'aide d'un chariot sur des rails aériens; l'air des trois tuyères est chauffé par les gaz perdus, qui circulent à cet effet à l'entour des conduites d'air, avant de se rendre dans de spacieuses chambres de condensation, où les fumées argentifères sont recueillies. La sole, de 3^m, 47 de diamètre, présente 12 mètres carrés de surface utilisables.

Ces fourneaux ont réalisé de réels progrès sur les anciens fours à coupelle en général et sur les précédents; les fours fermés de Przibram en particulier sont d'excellents appareils. Grande production; travail plus facile; 25 % d'économie de combustible; diminution de la perte des métaux par volatilisation, principalement du plomb (elle n'est plus que de 3 % au lieu de 5 %, à cause de l'efficacité des chambres de condensation); plus grand rendement en litharges marchandes avec le vent chaud; litharges plus pures; poids de fonds de coupelles moindre : tels sont les avantages obtenus par ces appareils fermés, qui donnent à la coupelle allemande presque une physionomie nouvelle.

270. β. **Manipulations.** — Les outils, outre ceux qui ont été indiqués jusqu'à présent, sont : une série de pilons crochets et de scies pour couper les rigoles, représentés fig. 56, 61 et 62, des ringards pointus, *m*, fig. 70, dont la pointe peut se fixer dans un morceau de bois, qu'on promène sur le bain fondu, pour ramasser et balayer les abzug et abstrich ou tous autres produits pâteux, afin de les éliminer du four par la porte de travail ou celle des litharges, dont les rigoles ou ruelles se couvrent, dans ce cas, d'une plaque de tôle mobile pour les préserver de l'empâtement; des ciseaux de petites pelles plates, à tiges plus ou moins longues; des fourches pour poser les lingots circulaires de plomb dans le bain (Freyberg), pendant la marche. On remarquera, comme outillage spécial à la coupelle allemande, fig. 70, entre autres, un outil *d*, en forme de peigne, une raclette *e* en arc pour creuser la sole, un pilon *g*, et un compas en bois *f*, pour dessiner le siège circulaire et creux du futur gâteau d'argent, au centre du four, etc.

Après tout ce qui a été dit sur la coupellation, les manœuvres se comprennent facilement. Les règles à suivre pour une bonne manipulation exigent beaucoup de soin et de précautions; elles consistent :

1° à maintenir le niveau du bain par un filage bien entretenu; 2° à soutenir le feu égal, pour obtenir dans le four une température constamment la même; 3° à maintenir un filet de sortie de litharges uniforme et net de toute partie métallique, en séparant minutieusement les litharges qui tiennent du plomb, et qu'on recharge

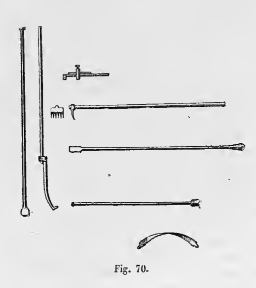


Fig. 70.

au besoin pour les débarrasser, dans un moment où le four se présente en très bonne marche; 4° à bien séparer les litharges courantes de la fin de l'opération, où leur teneur est très riche, de celles qui sont relativement pauvres; 5° à soigner le creusement des rigoles de sortie, de façon à ce qu'elles ne soient jamais obstruées, à fond inégal, avec creux; à les replâtrer et renouveler au besoin; 6° à éviter les cassures de la sole par un feu trop violent, surtout dans les premières heures de la mise en marche; 7° à éviter une trop grande quantité de vapeurs de plomb, ce qui exige un réglage excellent du vent des tuyères, en harmonie avec la température et le tirage du four; 8° à produire des vagues régulières de litharges sous le vent; 9° à savoir réparer, vivement et sans arrêt trop long, les fissures qui se présentent dans la coupelle; 10° à faire bien tournoyer la flamme, etc., etc. : toutes choses que seule l'expérience prolongée donne à l'ouvrier.

La prise d'essai assez fréquente du bain est utile, pour que le chimiste du laboratoire, constatant l'accroissement des titres et la teneur des réserves de plomb déjà concentrées, suive les progrès de l'opération pas à pas et puisse être renseigné sur l'état d'enrichissement acquis.

Les *abstrich*, *abzug* et litharges produites, suivant leur richesse, sont enlevés, à la brouette ou avec un chariot mobile, du pied du four : le coupelleur, lorsqu'elles sortent pures de la rigole, a soin de les laisser s'accumuler, de façon à en produire de grosses loupes qui, lorsqu'elles sont brisées, fournissent la belle paillette commerciale rouge, commercialement préférée à la jaune.

Lorsqu'on veut décharger la coupelle allemande des plombs concentrés, on fait la manœuvre, soit en faisant couler dans un chaudron portatif, par une rigole profonde, en puisant à la cuiller, laissant tomber le vent et presque le feu : cette dernière opération est des plus pénibles; aussi y renonce-t-on généralement et fait-on des fourneaux assez grands pour passer, à la fois et d'un coup, du plomb pouvant donner un gâteau de 90 à 400 kilogrammes : en moyenne 200 kilogrammes. L'épaisseur des os ou des marnes doit être alors proportionnée à l'absorption, sous peine d'être arrêté en plein travail. On a généralement deux fours à coupelles, l'un qui sert à la concentration, l'autre à l'affinage définitif, à l'éclair, si l'on ne fait pas la coupellation directe.

271. Pour compléter toutes ces notions sur les coupelles allemandes, nous empruntons à un travail de M. Capacci les données suivantes sur les dimensions et conditions de travail de quelques fours à coupelle allemands, qu'il donne dans une Revue des progrès faits en métallurgie, dans les districts du Hartz, de la Saxe et de l'Autriche-Hongrie.

La signification des lettres annexées aux chiffres est la suivante :

b = bois; *h* = houille; *t* = tourbe; *a* = grand axe de l'ellipse; *d* = coupellation directe; *i* = coupellation indirecte.

Nos d'ordre.	USINES DE	DIMENSIONS DE LA SOLE. DIAMÈTRE m	PROFOND. au centre. m	CHARGE TOTALE T	NOMBRE DES TUYÈRES	DURÉE DE l'opération HEURES	COMBUSTIBLE T	par T de plomb coupellé Kilg.
	HARTZ.							
1	Clausthal (1860) . . .	2,90	0,39	8,4 *d.*	2	32	3,6 *b*	429 *b.*
2	— (1877) . . .	2,90	0,39	10	2	30	3,027 *b.*	303 *b.*
3	Altenau (1860). . . .	2,61	»	5	2	24—26	2,86 *b.*	572 *b.*
4	Lautenthal (1860). . .	2,754	»	8,5	2	24—28	3,375 *b.*	397 *b.*
5	Nouv. four. id. (1877).	2,70	0,305	8 *d*	2	24—30	»	»
	PRZIBRAM.							
6	Vieux fours (1877) . .	»	»	7,5 *d.*	»	30	1,5 *h.*	200 *h.*
7	Fours à gaz (1877). .	3,476	»	22,6 *d.*	3	71	4 *h.*	170 *h.*
	FREIBERG.							
8	Fours ovales (1863) .	2,50 *a* — 2,7 *a*	»	17 *i.*	2	72	»	315 *b.*
9	Id. (1874). . .	2,50 *a* — 2,7 *a*	»	26 *i.*	2	»	5 *t.*	192 *t.*

M. Capacci fait, entre autres remarques, les suivantes sur les progrès réalisés comme rendement dans le travail à la coupelle :

A Clausthal, d'un chargement de $8^t,4$ de plomb d'œuvre, en 1860, on a progressé à 10^t, en 1877, et la consommation de combustible a également diminué par T. de plomb coupellé de 429^{kg} à 303^{kg} de bois.

Pour Altenau, on remarque que les conditions obtenues à Lautenthal sont bien

préférables, puisque le chargement a été augmenté de 5^t à $8^t,50$ et la dépense en combustible diminuée de 572^{kg} à 397^{kg}.

A Przibram, grâce à l'installation du four à gaz dont il a été question, non seulement on a passé $22^t,6$ au lieu de $7^t,5$, mais la dépense en combustible est descendue de 200^{kg} à 170^{kg} de houille.

A Freiberg, les fours n'ont pas été changés, mais le travail des ouvriers est devenu plus habile, puisque de 17^t de plomb d'œuvre chargé, on a passé à 26^t, et avec une économie considérable de combustible ; car on ne consomme par T. de plomb coupellé que 192^{kg} de lignite au lieu de 515^{kg} de bois.

Nous donnons comme complément du précédent un tableau relatif à quelques-unes des usines ci-dessus nommées ainsi qu'à diverses autres : le lecteur y trouvera un résumé d'ensemble assez complet et, sous une forme succincte, tout ce qui concernant le travail de la coupelle allemande est digne d'intérêt.

(Voir le tableau pages 200 et 201).

B. *Coupelle anglaise.*

272. *a*. **Appareils.** — La coupelle anglaise est représentée fig. 71 : C'est un cercle de forme ovoïde en fer, fait avec du fer plat ou bandes de $0^m,015$ d'épaisseur et $0^m,12$ de largeur ; il est soutenu par cinq traverses de même épaisseur et force, qui retiennent les deux cintres du cercle : *a*, *a*, *a* sont les canaux que le coupelleur creuse successivement dans la pâte de la coupelle pour la sortie des litharges, qui s'écoulent par l'échancrure *d*, ménagée entre la coupelle et le cercle. Le creux *b* qui forme le vase où le bain de plomb est reçu, est lui-même excavé et échancré de manière à présenter vers les rigoles une assez forte épaisseur de pâte, afin d'offrir une résistance au travail de l'outil et au choc des litharges. Cette excavation *d* est creusée par l'ouvrier, avec un outil spécial (couteaux, raclettes, etc.), dans la masse de la coupelle, lorsqu'on l'a complètement remplie d'os et amenée au niveau supérieur de la carcasse de fer et alors que la pâte n'est pas encore trop sèche.

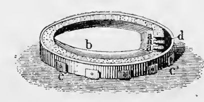


Fig. 71.

La figure 72 représente la perspective du four anglais : *C* est la coupelle mise en place, calée à l'aide de quatre coins en fer, s'appuyant sur deux solides barreaux représentés en *F*, *F* (voir coupe fig. 74).

Le foyer alimenté de houille est en A. D, D la porte de travail, fermée par deux plaques de tôle mobiles, dans le sens horizontal, d'où les vapeurs plombeuses s'échappent dans la hotte antérieure E. Les gaz de la combustion et de la réaction

272. En Allemagne et aux États-Unis, le four à coupelle anglaise prend la forme

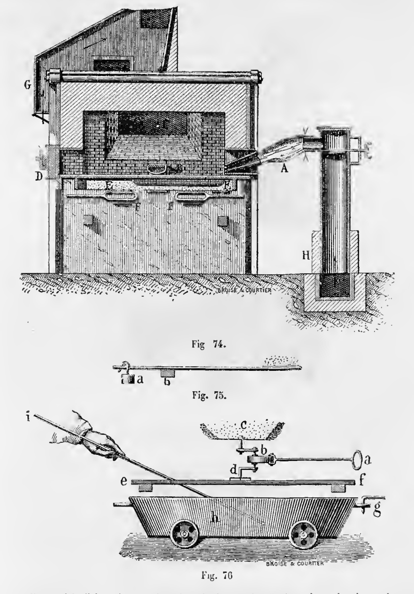


Fig 74.

Fig. 75.

Fig. 76

c, coupelle; — bd, vilebrequin, manié par la poignée a et l'excentrique d; — d, pointe qui repose sur un tasseau d'acier, qui s'appuie lui-même sur une barre fe glissée sur les gros barreaux fixes de la maçonnerie; — h, bassin de réception de la coulée; — g, anneau pour faire rouler le bassin monté sur roues; — i, ringard pour remuer le bain, quand on veut grenailler.

représentée fig. 77 en élévation et fig. 78 en coupe horizontale; la coupelle en fer

a une forme plus évasée, losangée, avec trois anneaux, pour la porter : avec cette

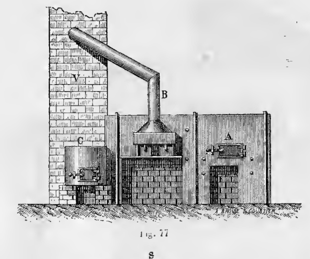


Fig. 77

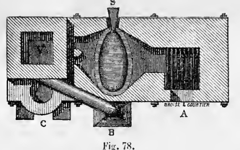


Fig. 78.

A, foyer; — B, hotte de la porte de travail; — C, chaudron pour le plomb d'œuvre, D, porte de travail; — O, coupelle en os; — S, tuyère; — V, cheminée.

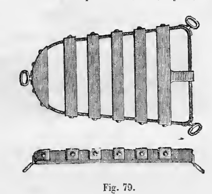


Fig. 79.

disposition, la poitrine d'os dans laquelle on coupe les rigoles est plus forte et plus résistante (voir fig. 79).

273. Dans l'Amérique méridionale et aux États-Unis, on a remplacé la coupelle d'os par un vase en fonte, à double enveloppe, dans laquelle circule un courant d'eau : il a la forme de la figure 80, et résiste bien à l'action corrosive des litharges. Ce système, appelé fourneau Streitz, offre les avantages considérables suivants : point de cuisson, ni de préparation d'os ; point de battage de sole, ni de séchage ; écoulement facile des litharges et danger nul de rupture. On ne pratique dans cette coupelle que la concentration du plomb jusqu'à 60 pour 100 environ de teneur en argent ; l'éclair est fait sur un four à coupelle d'os ordinaire (anglais).

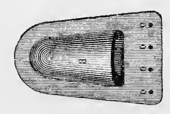


Fig. 80.
a est le bassin ; *o*, *o*, *o*, *o* les quatre trous de coulée des litharges.

274. β. **Manipulations.** — Quelques coupelleurs ont soin de préparer d'avance le trou de coulée dans le centre de la coupelle, pour la décharger à volonté, après concentration. Ce trou est fait sur place, à l'aide du vilebrequin manié de loin par une petite bielle et une excentrique et dont nous avons donné la figure plus haut (fig. 76). La pointe corrodante est placée sur le centre inférieur de la coupelle, et le point d'appui est fourni par une plaque en acier, appuyée sur une base transversale, qu'on soulève avec une pince en fer, à mesure que le trou s'approfondit. D'autres coupelleurs font le trou de saignée sur le côté, et produisent assez facilement l'écoulement du bain, en soulevant un peu le vase du côté opposé : le trou central est plus pratique.

Le trou par lequel le plomb ou l'argent s'écoulent est bouché ensuite avec un peu de terre d'os placée sur une tôle ; cette dernière est appliquée, en guise d'emplâtre, contre le trou ; dans le cas du trou central, à l'aide d'un levier du premier genre (fig. 75), dont le poids *a* est la puissance et la barre *b* le point d'appui : il suffit d'enlever le poids et de tisonner légèrement le trou, pour obtenir la coulée du plomb ; celui-ci est reçu, soit dans le chaudron à 3 roues d'où on le coule facilement en saumons numérotés, soit directement dans des moules à petite section, soit enfin dans le bassin *h* (fig. 76). Le bassin allongé sert plutôt, ainsi qu'il a été dit, pour le grenaillage de l'argent dans l'eau : le plomb s'y fige trop rapidement.

275. Le vent est fourni par des machines soufflantes : ventilateur, jet de vapeur, d'air comprimé, etc., et arrive par la conduite H (fig. 74) ; il est réglé dans la buse par une clef ou soupape.

Lorsqu'on marche au jet de vapeur (à Bindsfeldhammer, près Stolberg et dans quelques usines anglaises), le tuyau de vapeur de $0^m,02$ de section s'arrête un peu en avant de la buse de la tuyère, dans l'axe de cette dernière : on crée ainsi un courant d'air entraîné par la vapeur, qui remplace l'air à pression des machines

Le replâtrage des rigoles, qu'on abandonne pour les remplacer par d'autres, se fait également avec de la pâte d'os presque sèche : quand le replâtrage et le creusement d'une nouvelle rigole sont impossibles, il faut démonter la coupelle, pour la remplacer par une neuve. C'est une perte de temps qui est d'ordinaire de 11 heures, savoir :

Mise hors feu :	3 heures.
Descente de la coupelle	0 30^m
Mise en place de la nouvelle coupelle :	1 30^m
Réchauffage et séchage lent : . .	5 »
Chargement nouveau du plomb :	1 »
	11 »

Dans les fours allemands, la mise hors feu définitive, pour cause de dégâts et avaries inéluctables, est de plusieurs jours; c'est là un des grands et principaux avantages du four anglais que de pouvoir être réparé rapidement. Il en a d'autres encore : la facilité de la concentration; le raffinage à 995 ou 996 millièmes de fin, dans le four même, si l'on veut; une durée, à moins d'accidents, de près de 6 à 7 jours de coupelle, durant lesquels on peut passer 25 tonnes de plomb; une perte en argent et en plomb moindre qu'à la coupelle allemande, parce que l'ouvrier domine son four facilement, etc., etc.

276. Les coupelles anglaises ont une dimension qui varie de 1^m,25 à 1^m,10 en longueur, de 0^m,70 à 0^m,75 en largeur, et de 0^m,10 à 0^m,06 en épaisseur. L'excavation laisse un bord de 0^m,08 à 0^m,10 le long du cerceau en fer, excepté à la poitrine, dans laquelle se taillent les rigoles, où le bord atteint alors de 0^m,25 à 0^m,35. Cette dernière dimension correspond à la suppression du vide antérieur des coupelles, suppression qu'on fait en Allemagne et aux États-Unis.

La coupelle avec un vide de 0^m,06 à 0^m,07 de profondeur tient de 2^t à 4^t,250 de plomb d'œuvre. La concentration se fait de manière à ramener 4^t à environ 50 kil. de plomb riche. On saigne le plomb concentré, de 24 en 24 heures ordinairement; pour les plombs d'œuvre riches, de 10 en 10 heures; pour des plombs à moindre teneur, suivant le titre d'argent qu'on veut atteindre dans les plombs qu'on veut mener jusqu'à l'éclair. Un type courant est une teneur de 70 à 75 pour 100 d'argent; moins souvent de 55 à 60 pour 100 d'argent.

277. Dans une usine bien conduite, il y a toujours 3 à 4 cerceaux de coupelles battues d'avance, sèches depuis deux mois au moins et prêtes à entrer en travail; car, quand les plombs sont très antimonieux et cuivreux, il est facile que les coupelles s'écaillent et se fendent quelquefois tout d'une pièce, sans raccord possible, ou bien s'inutilisent successivement et rapidement.

On calcule qu'on passe 2^t de plomb par 24 heures au four à coupelle; 4^t,40 est un maximum, quand le plomb est relativement peu riche, c'est-à-dire quand on pousse activement l'oxydation, parce qu'il n'y a aucune crainte de faire passer trop d'argent dans les litharges, qui sont alors fabriquées pour le commerce ou envoyées au four de réduction.

278. γ. **Coût de l'opération.** — Les fours à coupelle servent, si nous résumons tout ce qui précède :

1° A extraire l'argent du plomb d'œuvre directement obtenu des saumons venant de la fonderie, avec ou sans concentration préalable;

2° A l'extraire de plombs enrichis préalablement par le pattinsonnage ou par le zingage ;

3° A exécuter, en général, n'importe quelle oxydation de matières plombifères, entre autres celle des crasses riches ou alliage ternaire des plombs soumis à l'opération du zingage, comme nous le verrons ci-après.

Nous admettrons cette triple division dans l'examen des prix de revient respectifs des coupelles, allemande et anglaise, ainsi que dans l'ensemble des remarques qu'il nous reste à faire sur cette intéressante opération métallurgique.

Dans la coupelle (allemande ou anglaise), on procède par filage ou par concentration. Ainsi qu'on l'a vu, la concentration est facile à la coupelle anglaise, puisqu'on peut non seulement pendant la marche remplacer la coupelle, mais percer le bain au-dessous de la sole, par le trou de vidange, quand on est arrivé au titre d'argent voulu. Cela n'est point possible dans la coupelle allemande, — où il faut ne charger la sole et ne filer du plomb à coupeller qu'en quantité limitée, en rapport avec la contenance et la capacité d'absorption de la sole unique en os ou en marnes, — à moins d'un écoulement par une rigole profonde ou d'un épuisement à la cuiller.

279. La coupelle anglaise, par sa mobilité, est plus maniable et plus pratique ; elle ressemble complètement, comme travail, à celui de la coupellation au moufle du laboratoire, sauf les dimensions et les détails que nous avons cherché à indiquer au mieux.

Sous tous les rapports, même comme pertes de plomb et d'argent par volatilisation, la coupelle allemande est inférieure à l'anglaise; aussi on ne comprend guère sa persistance à vivre, puisque même les coupelles à 50 °/₀ de marnes servent dans les fours anglais. On peut faire d'excellentes coupelles anglaises, surtout pour le travail des crasses riches zingueuses, avec un mélange de 70 °/₀ d'os calcinés et 30 °/₀ de marnes et même moins, — ce qui est plus économique que les os calcinés seuls ; on en a même fait avec de la chaux calcinée (probablement une marne très calcaire). (Chicago).

La coupellation à la vapeur ne réussit que difficilement, même avec des plombs très purs; elle coûte d'ailleurs aussi cher que si l'on usait d'un ventilateur ou d'un autre injecteur quelconque d'air.

La coupellation à l'air comprimé, avec un réglage convenable, en relation avec la longueur de la conduite d'adduction, permet d'aller très vite (1/3 du temps en moins), même quand on opère sur des matières très antimonieuses, cuivreuses et zingueuses, et sans plus de perte d'argent que celle de coutume.

Il ne faut pas croire que, malgré les grands avantages de la coupelle mobile, le vieux fourneau de coupelle allemande, à voûte mobile et sole fixe, soit prêt à céder la place aux coupelles anglaises ; il vit encore, dans la famille métallurgique

allemande, à Przibram, à Ems, etc.; etc., et il survivra encore longtemps, maintenant surtout qu'il a secoué un peu ses formes antiques[1].

280. Les frais de l'opération sont considérables. Elle exige des ouvriers très soigneux et foncièrement honnêtes; les coupelles anglaises doivent être parfaitement établies et séchées longtemps d'avance. Cette opération absorbe, en outre, une certaine quantité du plomb mis en œuvre, qui est volatilisée avec entraînement d'argent.

Nous avons eu occasion d'examiner les frais de coupelle allemande d'une campagne de plus de 15 ans, faite dans les usines espagnoles de MM. Romero, à Aguilas (Espagne), à une époque où la coupelle anglaise, qui n'est venue qu'avec le pattinsonnage, commençait à s'introduire.

La moyenne générale de ces quinze années a été de 155 francs par tonne de plomb coupellé, en dehors des pertes de plomb (au moins 10 à 11 %, non retrouvés dans les fumées des galeries de condensation) et de celles d'argent (au moins 1/4 %): ce chiffre est considérable, mais il ne faut pas oublier qu'il se rapporte à un pays où le combustible était alors très cher.

281. Voici les chiffres de la coupellation anglaise dans l'usine de M. Pattinson, à Newcastle (Dict. du Dr *Ure*).

Le plomb coupellé est à la teneur moyenne de 400 onces anglaises à la tonne[2] ($12^{kg},452^{gr}$ à la tonne, soit 1 1/4 environ %); le coût par tonne de plomb d'œuvre est:

Coupelle :	Salaires.	£st : 0 —	4^{sh},18	fr. 5,22
	Charbon : 160^{kg} à 5^{sh} la tonne. . .	» »	0 ,80	1,00
Machines :	Salaires.	» »	1 ,58	
	Charbon (5 Hunderweight = 254^{kg}),			1,97
	à 5 fr. la tonne.	» »	1 ,»»	1,25
Divers :	Os, potasse, divers	» »	3 ,37	4,22
	Réparations.	» »	0 ,41	0,51
		£st : 0 —	11^{sh},34	fr. 14,17

282. M. Pattinson admet que 100^t de plomb brut espagnol pattinsonnées fournissent: 92 de plomb marchand et 8 de plomb riche à coupeller.

On verra plus loin que la répartition ordinaire est de 3^t,33 de plomb riche pour 26^t,66 de plomb d'œuvre, soit 12,50 % de plomb riche: 10 % et *à fortiori* 8 % ne sont donc des moyennes de quantités à coupeller que pour des teneurs un peu basses de plombs bruts.

1. En présence de cette tenace longévité, il n'est plus permis de s'étonner que des progrès, d'une plus grande importance relative et d'une intensité plus directe, exigent des années considérables pour se constituer; en métallurgie surtout, la durée de 15 ans d'un brevet est loin d'être suffisante pour consacrer une idée, fût-elle même très saine et très pratique, et surtout pour lui faire prendre véritablement pied et racine.

2. (400 onces anglaises × 1,08108) × 28^{gr},75 = (432 onces espagnoles × 28^{gr},75) = 18^{kg},432 gr (Voir pages 10 et 11).

La formule des frais peut s'écrire, pour l'usine Pattinson, comme suit :

Salaires :	(coupelle)	5 fr. 22	7 fr. 19
	(machine)	1 97	
Combustible :	(coupelle)........	1 »»	2 25
	(machine)........	1 25	
Os, potasse, divers...................			4 22
Réparations..................			0 51
			14 fr. 17

ou, en classant :

Salaires, etc.	Combustible
7 fr. 19	$0^t,160$
4 22	$0,254$
0 51	
	$0^t,414^{kg}$ (chiffre du combustible).

11 fr. 92 (chiffre constant) : ce qui donne pour formule, n désignant le prix de la tonne de houille : $11,92 + 0,41\,n$ (I).

On trouvera plus loin (290) le prix de revient donné par M. Leplay, pour le travail à la coupelle, dans les premiers temps du pattinsonnage en Angleterre, notablement plus élevés que ceux-ci (50 fr. par tonne).

285. MM. Luce et Rozan, dans leur remarquable Mémoire sur le pattinsonnage à la vapeur, donnent les chiffres suivants :

La coupellation de $406^t,580$ tenant $7261^{kg},261$ d'argent ($17^{kg},867$ à la tonne, près de 2 %), a coûté :

Salaires :	8.802 fr. 48
Combustible :	8.405 48
Divers :	1.138 06
Total.	18.346 fr. 02

ce qui donne par tonne de plomb coupellé :

Salaires :	21 fr. 66
Combustible (661^{kg} à 31 fr. 26) :	20 68
Divers :	2 84
Soit, par tonne	45 fr. 18

fort voisin du prix de M. Leplay.

Ce chiffre peut se représenter, en désignant par n le prix de la tonne de houille.

Salaires	21 fr. 66	(chiffre constant)
Divers	2 84	
	24 fr. 50 + $0,66\,n$ (II)	

Elle diffère notablement de la précédente : $11,92 + 0,41\,n$ (I) de Pattinson

284. L'opération, dans les usines espagnoles actuelles, se chiffre comme suit :

Coupelle :	Salaires.	15 fr.	70	
	Combustible.	20	35	(500kg à 37 fr. la tonne)
Machines :	Salaires	7	80	
	Combustible.	10	17	(275kg à 37 fr. la tonne)
Divers :	Os, potasse, réparations.	5	50	
		57 fr.	52	par tonne,

ce qui peut s'écrire :

15 fr. 70		550kg	
7 80		275	
3 50	Total	825kg	(chiffre du combustible)

Total 27 fr. 00 (chiffre constant)
et donne la formule : $27 + 0{,}825\, n$ (III), n désignant le prix de la tonne de combustible.

285. Dans toutes ces formules, la perte en plomb et argent n'est pas estimée : 10 % du plomb (s'il n'y a pas de cheminées de condensation) est à peu près la moyenne des pertes : car cette perte, rapportée au plomb d'œuvre (le plomb des fonds de coupelle compris), s'élève, avec des plombs impurs, à plus de 11 % ; avec des plombs purs, très près de 9 % : moyennement, on perd donc 10 % de plomb, qui se retrouvent il est vrai, en partie, dans les cheminées de condensation, là où elles existent. La perte réelle n'est alors que de 5 % environ ; mais il faut retraiter ces fumées, souvent chargées d'antimoine et de zinc. La perte pour argent est surtout causée par entraînement, soit dans les vapeurs de plomb que l'on peut éviter, en ne dépassant pas 900 à 950° (température supérieure à la fusion de la litharge même cuivreuse), soit en évitant autant que possible l'entraînement du plomb enrichi dans les litharges, qui, lors de leur écoulement, hors du four, poussent souvent avec elles des gouttelettes de plomb mécaniquement mélangées, en quantité d'autant plus grande que l'ouvrier qui fait les rigoles de sortie de la coupelle est moins habile, et en teneur d'autant plus élevée que l'on est plus voisin de l'éclair final.

286. Les litharges produites pèsent le poids du plomb d'œuvre coupellé. L'oxygène, pris par le plomb, pèse à peu près ce qui disparaît en plomb dans la cheminée par volatilisation. En effet : l'oxyde de plomb contient 92,8 % de métal. Il prend 7,20 % d'oxygène. 1t de plomb d'œuvre devrait donc donner, en dehors de l'argent : 1t,077 de litharge ; on n'en trouve que 1000kg à peine ; les 7,70 % d'oxygène ne font pas défaut, mais c'est le plomb volatilisé qui manque.

287. En admettant, ce qui est normal, que la quantité de plomb à coupeller soit de 10 pour 100, provenant de 100t de plomb brut soumis au pattinsonnage ou au zingage, comme nous le reconnaîtrons plus loin, les formules ci-dessus trouvées

pour pouvoir s'appliquer à la tonne de plomb brut s'écriront, en les divisant toutes par 10 :

(II) $2{,}45 + 0{,}066\ n$ (Luce et Rozan, Marseille).
(I) $1{,}19 + 0{,}041\ n$ (Pattinson, Newcastle).
(III) $2{,}70 + 0{,}082\ n$ (Espagne).

288. La formule générale moyenne, en tant qu'applicable au pattinsonnage ou au zingage, serait donc (IV) : $2{,}115 + 0{,}065\ n$, par tonne de plomb brut ramenée au $^1/_{10}$. Elle est, du reste, applicable à tout autre travail : tant à celui de la coupellation directe, en la décuplant, qu'à l'oxydation de n'importe quelle matière plombeuse argentifère aurifère et cuprifère.

§ III. COMMENT LA CRISTALLISATION S'EST TROUVÉE PLUS ÉCONOMIQUE QUE LA COUPELLATION DIRECTE.

289. Si nous revenons au chiffre espagnol de 135 francs indiqué (280) et si nous remarquons que : 23 *réaux vellon* = 5fr,75 étaient à cette époque la valeur moyenne de l'once espagnole d'argent de 28gr,75 (0fr,20 = valeur d'un gramme d'argent), — les 135 francs par tonne représentaient 675 grammes. Une tonne à 675 grammes ne payait donc plus les frais en Espagne : 67gr1/2 d'argent disparaissaient par suite dans chaque 100 kilogrammes de plombs marchands écoulés sur le marché commercial de cette époque ; en Angleterre, c'était l'équivalent de 5 francs ou 25 grammes.

Le pattinsonnage, en permettant de réduire 100T de plomb brut à seulement 10 tonnes à coupeller, c'est-à-dire de ne plus dépenser que 1/2 once ou 14gr,375 à 0fr,20 le gramme par quintal, soit 62fr,58 par tonne (Voir la note 1 au bas de la page 5), il résultait de ce fait une économie des plus considérables : de 135 fr. — 62fr,38 = 72fr,62 par tonne, soit 53,33 pour 100, en Espagne, et 50f — 16f,20 = 33f,60 en Angleterre, etc., soit 33 %. (Dans ce dernier prix (anglais), la perte en plomb est comprise ; elle ne l'est pas dans le premier.) Il y avait par suite le plus grand intérêt à adopter le pattinsonnage. Aussi a-t-il pris un essor assez rapide, mais cependant avec une lenteur relative assez grande. La routine et la concurrence : telles étaient les forces aux prises, comme toujours. C'est la lutte toujours existante, souvent acharnée, des intérêts. Il ne faut pas oublier du reste qu'un procédé n'est introduit effectivement dans le monde industriel que s'il devient tout à fait routinier pour le personnel ouvrier qui doit l'exécuter.

M. Grüner (pages 55 et 56 de son mémoire) dit : « Le pattinsonnage réduit de « moitié les frais de désargentation : au lieu de 70 à 80 francs par tonne de plomb « que coûte la coupellation directe, avec la réduction des litharges, les frais sont « ramenés par le pattinsonnage autour de 35 à 40 francs, en ne comptant, dans les « deux cas, que les déchets qu'éprouvent les plombs en sus de la perte résultant « de l'affinage[1] ».

1. Remarquons en passant que plus loin (page 68), M. Grüner indique que la coupellation directe de la tonne de plomb d'œuvre coûtait 35 francs à Tarnowitz, lorsque le zingage, alors récemment

290. Les divers chiffres de frais de coupellation, savoir : 60, 70 à 80 francs comme types généraux; celui de 35 francs, particulier à Tarnowitz, ainsi que celui de 135 francs d'Espagne, dû surtout à la cherté du bois (broussailles), relatés plus haut, sont des résultats provenant des variantes d'un même travail, composé des mêmes éléments, savoir : *Salaires*, *Charbons*, *Réparations*, *Réactifs*, etc. ; et condensés dans les formules indiquées ci-dessus. Par ce premier exemple, on reconnaîtra l'exactitude de la réflexion consignée (5); il est, en effet, fort difficile de faire des comparaisons, si l'on ne groupe, surtout au point de vue du combustible et des réactifs, les prix de revient.

Nous nous en tiendrons aux formules consignées plus haut, parce que certains éléments, qui sont du reste exclusivement anglais, se sont modifiés par 40 années d'expériences multiples et faites sur divers points du globe, et qu'elles sont établies de façon à nous servir dans les comparaisons ultérieures que nous ferons entre les divers procédés de désargentation.

§ IV. RAFFINAGE DE L'ARGENT.

291. L'argent brut est toujours impur : il contient en général 10 pour 100 de métaux étrangers : plomb, cuivre, arsenic, antimoine, bismuth, nickel, cobalt, sélénium, mercure, etc. De faibles quantités d'arsenic, antimoine, bismuth et sélénium le rendent cassant.

En métaux nobles, il contient fréquemment de l'or, du platine, etc. : ce dernier métal s'élève à 5,8 millièmes dans l'argent brut provenant de l'usine de Mechernich; le palladium y représente 5,3 millièmes, d'après M. Rössler.

Le sélénium se rencontre rarement dans l'argent brut, et M. Debray croit qu'il n'existe pas dans l'argent de coupelle, mais bien dans celui qui a été soumis au départ pour l'or. La présence de 1 millième de sélénium suffit pour rendre l'argent cassant. M. Debray, à qui les affineurs s'adressèrent pour résoudre les difficultés du raffinage dans ce cas, constata que le sélénium provenait de l'acide sulfurique (des chambres de plomb) qui sert au départ : il se dissout, en même temps que l'argent et le cuivre, dans l'attaque : le sélénium est éliminé par M. Debray par la fonte, sous un courant d'air et en présence du nitre.

Pour dégager le sélénium de l'argent qui reste associé à l'or, au platine et au palladium des lingots de l'usine de Mechernich, le procédé est plus compliqué : celui qu'indique M. Rössler, et qu'on emploie dans l'usine en question, est le suivant :

La masse est traitée pour argent par l'acide sulfurique concentré : les résidus sont dissous dans l'eau régale et traités par le sel ammoniac. Le protochlorure de fer y précipite l'or; le perchlorure de fer, le cuivre. Les boues non attaquées sont reprises par l'acide nitrique, qui laisse déposer la petite quantité d'or qui a pu échapper. Le platine est alors précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque; à son

inventé par Karsten, dans ladite usine, n'atteignait que le tiers des frais ; ceci en 1842, c'est-à-dire sept ans avant la découverte de Pattinson. Malgré ce chiffre bien digne de fixer l'attention, l'idée nouvelle est cependant demeurée bien longtemps sans application industrielle sérieuse.

Les économies réalisées par la cristallisation sur la coupellation varient avec les localités : c'est ce qui explique les appréciations des divers auteurs que nous citons.

tour, le palladium l'est par l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique. Le précipité, sous forme d'éponge de platine, obtenu par le sel ammoniac, est fondu avec de la soude caustique et du charbon : le résidu est une matière grise qui contient le palladium, à l'état de séléniure de palladium. En le portant à l'incandescence, il fournit le palladium. La scorie contient la majeure partie du sélénium à l'état de séléniate de soude.

Lorsque l'argent contient du cuivre, la flamme de ses vapeurs devient vert pâle. On ajoute quelquefois à l'argent, dans l'opération du raffinage, des portions plus ou moins notables de cuivre, pour rendre plus fusibles le nickel et le cobalt, assez réfractaires à une élimination par oxydation : souvent on laisse alors dans l'argent une proportion de cuivre (28).

L'argent contient assez rarement du bismuth; bien que généralement il reste dans les dernières litharges, il persiste, toutefois, comme le plomb, dans l'argent brut. Ainsi l'argent brut de Przibram contient jusqu'à 681 millièmes de bismuth, et l'on n'en trouve cependant point trace dans les minerais qui ont fourni les plombs bruts d'origine.

292. Nous avons indiqué (26) le point de fusion de l'argent comme étant un peu au-dessous de 1040°. D'après d'autres auteurs, il serait un peu plus bas : MM. Violle, Erhard et Schertel placent le point de fusion à 954°

Becquerel à . . . . 960°
Prinsep à . . . . 999°
Pouillet à. . . . . 1000°

D'après M. Chrisostomanos, en traitant l'argent au chalumeau oxhydrique, dans un four formé de chaux, les vapeurs d'argent sont bleues, tirant sur le violet clair et elles déposent sur une plaque de porcelaine de l'argent métallique et de l'oxyde d'argent; d'après M. Debray, elles sont plutôt vertes : c'est ce qu'affirme aussi M. Hautefeuille (17).

Les étincelles de l'argent qui brûle et qui par conséquent est à une température voisine de 1500 degrés, alors qu'on verse le métal à l'air en toutes petites gouttes ou qu'il tombe incandescent sur le sol d'une certaine hauteur, sont d'un bleu clair vif : une partie de l'argent s'oxyde dans la chute.

L'argent brut à la coupelle ne dépasse que rarement 990 millièmes; raffiné il atteint 997 millièmes et plus. Il ne doit être coulé que lorsque la masse est assez refroidie pour présenter un commencement de gerçures ou rides. Si on le coule trop chaud, il devient presque aussi cassant que s'il était allié à des métaux étrangers. Il doit se présenter miroitant, blanc bleuâtre, sans tache aucune à sa surface. La cassure doit être fine et homogène, compacte ; il doit se laisser plier assez facilement ; il roche alors généralement avec facilité. Des échantillons successifs, traités par l'acide nitrique, doivent s'y dissoudre complètement, sans coloration ni résidu autre que l'or, si ce dernier métal est présent.

293. L'oxygène occlus, c'est-à-dire absorbé par l'argent et dégagé au moment de la solidification du métal (21), a été l'objet d'une étude récente remarquable.

MM. Debray, Deville, Plattner ont constaté que le volume d'oxygène absorbé est 20 fois celui de l'argent. Mais cet oxygène, par le rochage, disparaît-il complètement, et, en l'empêchant de sortir par l'aplatissement et le martelage des végé-

tations qui se produisent au moment de la coulée, n'en emprisonne-t-on point dans le lingot une certaine quantité?

M. Dumas, en constatant les variations dans les dernières décimales de l'équivalent d'argent, trouvé par plusieurs chimistes au moyen du dosage du chlorure d'argent, variations résumées ci-après, a pensé, avec juste raison, que peut-être l'argent froid dont on se servait pour constituer le chlorure d'argent servant de point de départ, pouvait tenir encore plus ou moins d'oxygène occlus.

Pour 100 d'argent, les quantités de chlorure d'argent trouvées ont été les suivantes :

Par Berzélius.	132,700
— Marignac.	132,842
— Stas.	132,850
— Gay-Lussac.	132,890
— H. Rose	133,014
— Dumas.	132,870

En fabriquant de l'argent pur[1] avec de la grenaille, refondue avec du nitre et du borax, dans un ballon de porcelaine vernie, à l'aide d'une trompe de Sprengel, M. H. Debray a déterminé, entre 400 et 500°, c'est-à-dire sans dépasser le rouge sombre, un dégagement de gaz oxygène, qui a duré 6 heures. Le gaz a été recueilli sous le mercure. En refondant l'argent, on n'a plus noté de dégagement de gaz : celui-ci était donc complètement recueilli. L'argent d'ailleurs se trouvait à l'état de culot bien cristallisé et aucune trace de silicate jaune d'argent n'était apparente dans le ballon. La densité du métal était de 10,512; l'oxygène pur mesurait 57 cent. cubes à 0° et 0,76 de mercure pour 1 kilogramme d'argent. Il y avait donc dans l'argent sur lequel on a opéré, en prenant toutes les précautions pour l'avoir pur, réellement 999^{gr},918 d'argent; les 82 milligrammes manquants d'oxygène étaien occlus. Dans une seconde expérience, où l'on a eu soin de maintenir une atmosphère d'oxygène dans le ballon, on a trouvé 226 milligrammes de ce gaz ; et, dans une troisième expérience, faite à la température où le verre se ramollit un peu : 249 milligrammes.

De ces faits et d'autres expériences, exécutées avec le plus grand soin, M. Debray conclut :

1° Que, non seulement l'argent peut occlure de l'oxygène, mais que, lorsqu'il en est privé, il en réabsorbe de nouvelles quantités, si on le met au contact de ce gaz ;

2° Que l'argent refroidi qui contient de l'oxygène mis sous la machine pneumatique ne le perd point ;

3° Qu'il laisse dégager l'oxygène lentement dans le vide, mais pour cela il faut chauffer le métal entre 400 et 600°;

4° Qu'à partir du rouge cerise, le dégagement tend à cesser;

5° Que, malgré l'opinion contraire de MM. Lucas, Chaudet, Gay-Lussac, Graham, etc., l'argent ne restitue pas tout son oxygène dissous ;

6° Que lorsque l'argent est refondu, il peut y avoir réabsorption rapide d'oxygène ;

1. On a proposé (M. Priwornik) de faire de l'argent *chimiquement pur* en réduisant le chlorure du procédé Gay-Lussac par l'électrolyse : cela n'est pas absolument exact encore, l'argent pouvant retenir du mercure, etc.

7° Que lorsque l'argent, en se solidifiant, perd une partie de son oxygène, il en retient encore des quantités très appréciables.

294. D'après M. Kerl, malgré ce que nous en avons dit (30), le rochage ne serait pas toujours empêché par l'or.

Une couverture de nitre sur l'argent fondu, au moment de la coulée, favorise le rochage, qui est empêché au contraire par le sel marin et la potasse. L'eau de savon, la bière, dont on se sert en Allemagne quelquefois, favorisent l'abduction de l'oxygène occlus, à cause sans doute de la présence des matières organiques carbonacées qu'elles contiennent et dont l'action réductive s'exerce sur l'oxygène, et modère ainsi sa sortie de la masse fondue; c'est sans doute aussi là le rôle de l'huile, dont on mouille les lingotières dans la plupart des ateliers (30).

L'acide sulfureux peut également, paraît-il, être occlus dans l'argent et produire le rochage. Ainsi de l'argent métallique, précipité de ses dissolutions de sulfate d'argent, lorsqu'il est refondu, dissout du gaz acide sulfureux, dont la présence est due probablement à la réduction par le charbon du creuset de graphite d'une partie d'acide sulfurique retenue dans le métal.

295. *α* **Appareils.**

Le raffinage se fait 1° dans des capsules de fer garnies d'os placées dans des fours spéciaux, avec ou sans moufle; 2° dans des petits fours à réverbère, véritables fours à coupelle allemands ou anglais, 3° et enfin dans des creusets.

296. A. *Raffinage dans des capsules de fer garnies d'os, dans des fours ordinaires.*

Le raffinage se faisait ainsi anciennement en Allemagne, c'est-à-dire dans une grande capsule de fer ou fonte ou têt concave, hémisphérique et remplie d'os calcinés formant cavité; cette capsule était introduite dans un four à bon tirage. Cette pratique est celle qui se suivait de toute antiquité, principalement dans les usines de la Mulda et de Halsbrucke, en Saxe (près Freiberg), jusqu'en Sibérie; elle est aujourd'hui à peu près abandonnée, parce qu'elle donne lieu à de grandes volatilisations. La capsule est représentée figure 81.

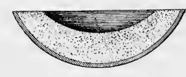


Fig. 81.

La masse est quelquefois composée de marnes ou de cendres de bois ou de fougères. Après le chargement de la capsule, dans un four à voûte surbaissée et à foyer latéral, dont la flamme lèche cette espèce de coupelle mobile, on y place l'argent en morceaux ou en grenaille; on le recouvre de charbons incandescents; on donne le vent d'un soufflet de forge ou d'un ventilateur, et on pousse énergiquement et rapidement l'oxydation, sous le dard créé par le vent et la flamme du charbon, jusqu'à ce que l'argent devienne éclatant et miroite sans plus présenter aucune tache.

297. B. *Raffinage dans des capsules de fer garnies d'os, dans des fours à moufle.* La différence entre cette opération et la précédente consiste en ce que la capsule A (fig. 82) ou têt en fer, garnie d'os, est enfermée dans un fourneau formant moufle; le tirage du moufle est obtenu à l'aide de fentes *a b c*, situées à la base du plan sur lequel repose la capsule , et à travers lesquelles passent d'un côté le vent des tuyères et de l'autre les gaz produits par le raffinage et par la combustion; une masse incandescente de charbon de bois est maintenue au-dessus du têt, après que ce dernier a été chargé de l'argent brut en morceaux. Les gaz passent de là dans un carneau *h*, situé à l'arrière du four pour se rendre dans une cheminée d'appel à bon tirage.

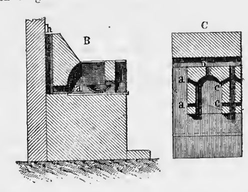




Fig. 82.

La figure 82 représente ce four, qui est en usage à Rothenbachhutte et Victorfriedrichshütte, dans le Bas Hartz : *A* est le têt garni d'un couvercle *M*; *B* est une coupe verticale, *C* une coupe horizontale du fourneau; *a*, *b*, *c* sont les canaux de sortie de gaz et d'admission du vent.

Dans cet appareil, la volatilisation est moindre que dans le précédent, mais assez considérable encore, et la quantité de métal que l'on raffine à la fois est toujours restreinte.

298. C. *Raffinage au four à réverbère, sur une coupelle d'os fixe avec voûte mobile (petits fours à coupelle allemande).*

Pour des quantités d'argent considérables, on emploie aujourd'hui de préférence de petits fours à coupelle, à sole fixe en os et à voûte mobile, en tout semblables à ceux que nous avons représentés pour la fabrication de l'argent brut.

L'argent est chargé en morceaux, dans la cavité de la sole, qui est en os ou marnes, puis recouvert de charbons incandescents, fréquemment renouvelés, avec addition de flux ou fondants destinés à oxyder les matières autres que l'argent et l'or, s'il est présent. Un tirage excellent, une assez grande pression de vent, sont nécessaires pour aller vite, afin de donner la moindre durée possible aux phénomènes de volatilisation, d'autant plus intenses que la température est plus élevée au-dessus de 1040° (fusion de l'argent).

A Freiberg, où cet affinage se pratique d'une façon courante, on fait des opérations sur des chargements de 1250 kilogrammes à la fois, qui demandent 3 heures

de fusion et 10 à 12 heures de raffinage. La perte par volatilisation, quoique moins grande que dans les deux appareils précédemment décrits (296 et 297), est cependant encore considérable.

299. D. *Raffinage sur une coupelle d'os mobile, avec voûte fixe* (*petits fours à coupelle anglais*).

Les figures 77 et 78 représentent assez exactement les petits fours de raffinage, à voûte fixe et sole mobile, employés dans les usines où ces appareils sont en usage : les dimensions seules diffèrent. A Poullaouen autrefois, le four de raffinage était à double sole, l'une supérieure fixe, où se faisait le chargement de l'argent brut en morceaux ; elle recevait les flammes perdues de la sole inférieure mobile. Lorsque l'argent de la sole supérieure était fondu, et le raffinage définitif terminé sur la sole du bas, le métal était coulé en lingots : on débouchait le trou de coulée de la sole du haut pour faire descendre la charge et la raffiner à son tour. On raffinait de cette façon, en 2 $^1/_2$ à 3 heures de temps, 20 à 21 kilogrammes. L'argent était amené au titre de 997 millièmes. La consommation en bois était de 1000 kilogrammes.

A Holzappel (Nassau), on marche également au bois, mais avec une seule sole d'os.

A Kongsberg (Norvège), on emploie le même appareil, mais à l'air chaud : s'il en résulte une économie de combustible assez apparente, elle paraît toutefois bien compensée par une plus grande volatilisation du métal. Pour éviter la difficulté de la refonte des fonds de coupelle d'os ou de marne ou de cendres de fougère, si réfractaires à la réduction pour plomb, on construit la sole, qui est alors plus aisément traitable à la fonte, en cuivre noir pulvérisé, mélangé à de l'argile ou des scories de puddlage de fer : l'argent raffiné est lingoté à la cuiller.

Dans quelques usines, la sole en os est supportée par un chariot monté sur roues et dont un tiers environ émerge hors du four : il est assujetti à l'aide de vis à un cercle de base contre lequel la coupelle s'adapte ; on lute les interstices avec une pâte d'os et d'argile ; on la laisse s'affaisser, l'opération terminée, en la décalant.

La construction de tous ces appareils ne varie guère que pour le foyer, suivant que le combustible employé est du bois ou de la houille.

300. En résumé, dans les usines où de grandes quantités d'argent doivent être raffinées à la fois, la forme du four à réverbère est préférée ; lorsque la sole est immobile ou fixe (C), elle repose sur une base en briques réfractaires, ou en pierre trachytique ou en fonte ou souvent sur toutes ces trois bases superposées ; cette sole garnie d'os ou d'un mélange d'os et de marne, ou de marne seule ou de pierre à chaux et d'argile, etc., présente une cavité, dans laquelle se fait le chargement de l'argent brut. Lorsque la sole est mobile (D), la consommation de combustible est moindre et la volatilisation, si le tirage est énergique et l'opération rapide, un peu moins grande que dans les autres appareils : il faut en retour d'excellents ouvriers.

301. E. *Raffinage au creuset.*

Presque partout aujourd'hui, quand la quantité d'argent brut à raffiner ne dépasse pas 200 à 250 kilogrammes à la fois, on se sert de plusieurs fours à vent accolés, d'une construction très analogue au four d'essai représenté figures 4 et 5 (66)

avec les modifications suivantes : les barreaux mobiles de la grille sont à 15 ou 20 centimètres seulement de hauteur au-dessus du sol du cendrier ; les carneaux des gaz de la combustion se rendent dans un canal général commun à tous les fours et de là à une cheminé élevée, d'un excellent tirage; un registre spécial commande chacun des fours et de plus un registre principal, placé au faîte de la cheminée, permet un réglage soigné de la température. La section de ces fourneaux est carrée et d'environ $0^m,40$ de côté; leur profondeur, de $0^m,60$ à $0^m,70$; le carneau de sortie dans le canal commun ne dépasse point $0^m,20$ de largeur pour $0^m,09$ de hauteur. Les fours sont fermés par des plaques horizontales en fonte ou en briques, à contrepoids, pour leur facile maniement.

502. Le combustible employé est du coke. Les creusets sont en graphite, en terre réfractaire ou en fer.

Les creusets en plombagine ordinaires ont de $0^m,28$ à $0^m,30$ de hauteur, une épaisseur de pâte de $0^m,02$ dans le haut, $0^m,25$ au ventre et $0^m,03$ à la base; le diamètre intérieur, à la partie supérieure, est de $0^m,20$, de $0^m,23$ au ventre et de $0^m,17$ à la base. La composition graphitique doit être de 30 pour 100 de plombagine au moins et 70 pour 100 de terre réfractaire. Les bonnes marques sont rares ; l'une des meilleures est celle de Doulton, de Londres et Paris. La contenance de ces creusets varie ; celle qui est courante correspond à 20 ou 25 kilogrammes d'argent fondu.

Les creusets en terre réfractaire les plus renommés sont de couleur paille, très minces et fort connus des fondeurs et affineurs de Paris, sous le nom de creusets de Paris. Ils n'ont pas plus de $0^m,005$ d'épaisseur et affectent la forme d'un pain de sucre à pointe aiguë; ils sont très légers et bon marché. On peut réaliser jusqu'à 7 et 8 fontes de 20 à 30 kilogrammes d'argent dans un même creuset ; — ce qui à première vue semble peu réalisable, tellement leur aspect est fragile et faible. Quoique les ruptures ne soient point fréquentes, si le creuset vide sonne bien net sous le choc d'un outil et s'il a été séché lentement dans le cendrier, il est cependant prudent que ce cendrier soit à pente inclinée vers le fond du fourneau, garni d'une tôle formant bassin et épousant la figure quadrangulaire des parois, pour que l'argent, venant à s'échapper accidentellement du vase, puisse être recueilli dans le bassin qu'on alimente d'eau à cet effet : cette eau favorise d'ailleurs le tirage du fourneau.

Les creusets en fer ont la même épaisseur; il faut que la qualité du fer soit excellente, de texture nullement fibreuse ou conchoïdale. Une bonne marque est celle de Terre noire près Saint-Etienne. Les creusets en fonte sont en usage en Amérique, mais leur usage est des plus risqués.

Toutes ces formes de creusets présentent généralement un ou même deux becs, pour qu'on puisse couler indistinctement d'un côté ou d'un autre la masse fondue ; ceux qui sont terminés en pointe se maintiennent sur le coke, mais ils peuvent facilement glisser ; les creusets à fond plat s'installent sur des fromages au-dessus des barreaux de la grille.

Le raffinage au creuset coûte plus cher que celui du four à réverbère, surtout quand on use des creusets en fer, parce que les opérations s'exercent forcément sur de petites quantités (15 à 30 kilogrammes); mais le raffinage peut être

poussé à un très haut degré de fin; de plus la volatilisation est minime, à cause d'un bon réglage du tirage et d'une surface faible de métal découverte. La surveillance du travail est facile et l'installation et la manutention sont des plus aisées. Le lingotage est la seule opération un peu délicate; elle exige des bras vigoureux et se fait avec de fortes pinces à ongle. En Angleterre, à Marseille et en général en France, en Italie, en Espagne, le raffinage au creuset est très en faveur ; il l'est aussi au Mansfeld, à Chicago, à Wyandotte, à Przibram, à Mechernich. A Schmœlnitz, on raffine de la même manière l'argent de cément, c'est-à-dire provenant de la précipitation par le cuivre, dans les procédés par voie humide : on l'emploie également à Arany Idka, pour l'argent mercuriel, provenant de l'amalgamation. (Voir la Métallurgie de la Désargentation des Cuivres argentifères et celle de l'Argent).

503. β. **Manipulations.** — L'objet du raffinage de l'argent étant d'oxyder tous les métaux qui sont demeurés associés au métal lors de l'éclair, cette opération n'est en réalité qu'une continuation de la coupellation. Les métaux étrangers, n'ayant pu s'oxyder complètement à la température du fourneau de coupelle (800° à 950°), il faut arriver à concentrer les dimensions du laboratoire, augmenter l'intensité du foyer, en forçant le tirage et la quantité du courant d'air ou du vent artificiel, de manière à constituer des appareils qui fournissent facilement 1040 à 1100 degrés de chaleur, tout en reproduisant des formes semblables à celles de la coupelle. C'est ce principe qui sert de base à tous les appareils décrits : le four à têt, avec ou sans moufle, la coupelle fixe ou mobile, ne sont que des variantes d'appareils destinés à donner l'effet utile requis. Dans le raffinage au creuset, les os en poudre qu'on jette à la surface du bain font l'office d'absorbants des oxydes formés, à la faveur de la haute température du four, et qui, dans les autres appareils, trouvent à s'imbiber partiellement dans la sole.

L'oxydation, produite par le courant d'air, est en outre aidée par des réactifs spéciaux, que l'on emploie surtout quand les matières étrangères, le nickel, le cobalt, le bismuth, le cuivre, etc. sont présents; comme l'opération, pour éviter les volatilisations doit être rapide, le concours de réactifs oxydants, absorbants et agissant par scorification, est nécessaire. Ce sont : le plomb, lorsqu'il est insuffisamment présent dans l'argent brut, surtout pour enlever le cuivre ; la litharge ; le nitre, comme oxydants ; le borax, le verre, les os, le sel de soude, la potasse, du sable, du quartz, de la chaux, etc., comme absorbants et scorifiants. Ces réactifs sont ajoutés, aussi bien dans les têts que dans les soles des fours à réverbère, que dans les creusets. On cherche à produire, avec la plus grande rapidité possible, le nettoyage du métal, qui se révèle par le miroitement complet et limpide de la surface du bain. Lorsque ce but est atteint, que nulle tache ne se forme plus lors qu'on remue avec un ringard, on opère encore deux ou trois derniers dépouillements du bain avec des fondants, qui sont enlevés à l'aide de raclettes, de cuillères ou d'écumoires lutées d'argile ; on coule l'argent, qui doit être d'un bleu verdâtre transparent et d'un jaune blanc intense à la lumière obscure, si les essais que nous avons indiqués plus haut ont démontré qu'on a atteint une suffisante pureté du métal.

L'argent doit être coulé, comme il a été dit, au moment où il tend à se couvrir

de rides, pour ne pas le surchauffer et le rendre cassant. Il est reçu dans des lingotières chauffées sous le cendrier du four et enduites d'huile ; on couvre le saumon d'un couvercle également enduit d'huile, le tout dans le but d'éviter le rochage. Lorsque la masse est encore rouge dans la lingotière, on martelle soigneusement et vivement les boursouflures et végétations naissantes, dans les endroits où la masse tend à se rider ou à se boursoufler; on décape aussi les points où des taches de litharges ou autres oxydes seraient demeurées apparentes. On marque pèse et scelle la barre et enfin on procède à l'essai par voie humide pour titrer[1].

Dans quelques ateliers, on emploie du charbon en poussière en guise d'huile. A Freyberg, le lingotage se fait rarement; on grenaille le lingot immédiatement, à cause de la teneur en or qu'il contient.

Le travail se termine par un broyage des litharges, scories, résidus, balayures, etc., etc., auxquels adhère de l'argent métallique (briques de fourneau, débris de creuset), et l'on fait, par un lavage soigné, le départ des particules d'argent, à divers degrés de fin, que fournit chaque opération, pour en remettre le traitement, soit à la prochaine coupellation, soit au prochain raffinage de lingots, soit enfin aux fours de réduction, s'il s'agit de fonds de coupelles (os ou marnes) ou de scories obtenus au raffinage,.

504. γ. **Coût du raffinage de l'argent.** Nous estimons que le coût de cette opération est naturellement compris dans les prix que nous avons admis pour la coupelle, le travail étant généralement fait par les coupelleurs eux-mêmes et en réalité un simple prolongement de la coupellation à plus haute température; nous n'en ferons donc point mention spéciale dans nos calculs ultérieurs.

[1] M. Volhard a proposé, en 1874, de remplacer le procédé de Gay-Lussac par un autre, qui supprime la machine à secouer les flacons d'attaque et qu'il appelle « *Rhodanprobe.* »

Il introduit dans la dissolution d'argent une solution de quelques gouttes de nitrate de fer et titre avec du sulfocyanure de potassium, qui, comme l'on sait, prend une coloration rouge de sang intense, en présence d'un sel de fer : le sulfocyanure ne donne cette coloration que lorsque tout l'argent est précipité.

MM. G. R. Comings et Herbert G. Torrey, essayeurs aux Etats-Unis, après des expériences comparatives très soigneusement faites entre le procédé au sel marin de Gay-Lussac et celui au sulfocyanure de M. Volhard, concluent que ce dernier n'est exact qu'à $^1/_2$ millième près, tandis que le premier permet d'apprécier facilement $^1/_4$ de millième ; de plus, quand la proportion de cuivre dépasse 10 pour 100, la coloration rouge n'est plus assez nette. Quant à la question de rapidité d'essai, si l'on tient compte du temps nécessaire pour faire disparaître complètement les vapeurs rutilantes et introduire le sel ferreux, ces messieurs pensent qu'en réalité les deux procédés sont à peu près égaux sous ce rapport. La méthode de Gay-Lussac est donc préférable, d'autant plus qu'à l'aide de l'acide bromique on peut essayer avec lui au quart de millionième (voir Métallurgie de l'Argent).

On a également préconisé un procédé d'essai appelé *hydrostatique* de M. Kamarch, surtout pour les monnaies ; il consiste à déterminer la teneur en argent, d'après la densité D de l'alliage ; le titre en millièmes est donné par la formule $\frac{D - 8,853}{0,0016474}$; l'emploi de cette formule donne des résultats exagérés pour des alliages simplement fondus, peu martelés ou peu laminés et de haute teneur en argent.

DEUXIÈME SECTION

§ I. CRISTALLISATION OU PATTINSONNAGE. — § II. RAPPORT DES CRISTAUX AUX CULOTS. — THÉORIE DES CHAUDIÈRES CONJUGUÉES. — IDEM DES CHAUDIÈRES EN BATTERIE. — CRISTALLISATION MÉCANIQUE ET A LA VAPEUR.

§ I. CRISTALLISATION OU PATTINSONNAGE.

505. Quelque parti que l'on prenne pour abréger l'extraction de l'argent du plomb, on est toujours conduit à l'opération de la coupelle comme dernier terme; seulement la quantité à coupeller peut être, par suite d'opérations préparatoires, qui ont pour but d'accumuler le métal argent dans une moindre masse de plomb d'œuvre, très réduite. Le seul procédé de désargentation qui, jusqu'à présent, supprime la coupellation comme opération principale, est celui du zingage suivi du traitement par l'acide acétique, dont il sera question plus loin; encore y a-t-il toujours transformation du plomb en oxyde de plomb : elle ne s'effectue que pour la petite quantité de plomb enrichi où l'on a accumulé l'argent; au lieu de la faire au four à coupelle, à 800 ou 900° en litharges, on la produit dans une chaudière en fonte, à 390° degrés en massicot, au moyen de l'air comprimé (44).

306. La cristallisation et le zingage sont les moyens, non pas exclusifs, mais les plus usités, pour ramener à de moindres masses la quantité de plomb à coupeller. Nous allons nous occuper, dans cette deuxième section, du premier de ces moyens : de la cristallisation ou pattinsonnage, en nous arrêtant seulement aux détails essentiels et généraux communs à tous les procédés qui emploient cette méthode.

307. M. Leplay qui, le premier, a fait connaître la manière anglaise de dédoubler un plomb brut en plomb marchand, plomb en travail non terminé (stoks), et en plomb d'œuvre riche, s'exprime ainsi :

« La première partie des procédés métallurgiques, d'ailleurs fort divers, employés pour traiter les minerais de plomb argentifère, a toujours pour but d'en extraire le plomb métallique. L'argent se concentre naturellement dans le plomb, sans qu'il y ait besoin de prendre aucune mesure spéciale pour favoriser la réunion des deux métaux[1].

1. Il faut cependant pour cela que l'argent soit couvert d'une suffisante quantité de plomb, c'est-à-dire que l'argent qu'il s'agit de dissoudre dans le plomb, dans un lit de fusion, soit dans un rapport donné avec ce plomb. Voir note 2, page 163.

Les fondeurs de Carthagène, d'Aguilas et de Sierra Almagrera (Espagne), qui traitent des minerais, très riches, quelques-uns d'argent natif, comme ceux des mines : « Union de los Tres, Atrevida, Virgen de Guadalupe » du district de Herrerias, près du Jaroso et de Villaricos (province d'Almérie), calculent qu'il ne faut pas dépasser 12 onces d'argent au maximum par chaque quintal de plomb, contenu dans le lit de fusion, soit 7 kg,50 par 1000 kg = 3/4 pour 100.

Les densités si voisines des deux métaux, ainsi que nous l'avons indiqué dans une note page 63, donnent la raison de leur constante association.

« Le complément obligé de ces différents procédés est donc une opération ayant pour objet la séparation du plomb et de l'argent Or, jusqu'à ces derniers temps (1839), on ne connaissait, pour arriver à ce résultat, qu'une seule méthode comprenant les opérations suivantes :

« 1° La coupellation, opération dans laquelle le plomb argentifère est porté à une température supérieure au degré de fusion sur une sole concave de matières terreuses, puis soumis à l'action oxydante d'un courant d'air, qui sépare la totalité du plomb à l'état d'oxyde ou de litharge et laisse l'argent sur la sole à peu près à l'état de pureté;

« 2° La révivification des litharges, ayant pour objet de réduire l'oxyde de plomb infiltré et de reproduire le plomb marchand;

« 3° La fusion des fonds de coupelle, opération dans laquelle on régénère une autre portion du plomb infiltré à l'état d'oxyde dans les matières terreuses composant la coupelle. »

Nous avons insisté sur la première de ces opérations et nous remettons l'étude des deux opérations complémentaires à la seconde partie de cet ouvrage, parce qu'elles varient avec les différents procédés locaux.

« Les inconvénients de la coupelle et de ses deux opérations complémentaires sont : l'influence fâcheuse que les substances plombeuses, entraînées dans les ateliers par le courant d'air de la coupelle, exercent sur la santé des ouvriers; la perte considérable de plomb métallique : 7 °/₀ au moins, dus à la coupellation d'abord, puis à la réduction des litharges et des fonds de coupelle; enfin la dépense considérable de combustible et de main-d'œuvre, nécessitée par une opération exigeant des manipulations assez compliquées. Il en résulte qu'on ne peut coupeller avec profit beaucoup de plombs qui contiennent cependant une notable proportion d'argent et dans lesquels par conséquent ce dernier métal reste sans valeur. »

« Le procédé de M. Pattinson n'exerce aucune mauvaise influence sur la santé des ouvriers; il ne donne lieu, sur le plomb, qu'à une perte ordinairement inférieure à 2 °/₀ (toutes opérations comprises); enfin il est tellement économique, du moins dans les conditions où on l'emploie en Angleterre, qu'on peut l'appliquer avec profit à des alliages peu riches en argent, que jusque-là on n'aurait pu traiter sans perte. »

508. M. Leplay indique alors les phénomènes de la cristallisation dans des termes que nous avons rapportés (52). Il ajoute ensuite :

« Dans les usines où j'ai vu la nouvelle méthode en usage, on se contentait d'amener le plomb pauvre à la teneur des plombs de litharge et l'on ne poussait pas le plomb riche au delà d'une teneur en argent décuple de celle de l'alliage primitif. Cet alliage riche est soumis ensuite à la coupellation; mais comme il ne contient que le dixième du plomb soumis à la cristallisation, la perte due à la coupellation se trouve évidemment réduite au dixième de ce qu'elle eût été par l'ancienne méthode (0,007 au lieu de 0,07). Les 9/10ᵉˢ de plomb sont livrés au commerce, sans avoir subi d'autre déchet que celui qui résulte de la refonte d'une petite quantité de crasses que l'on enlève de la surface du bain de plomb, au commencement de l'opération (sous-oxydes noirs). Cette perte s'élève à 1/2 °/₀ au plus, en sorte que la perte totale reste au-dessous de 2 °/₀. Comme d'ailleurs on n'a à coupeller

qu'une très petite portion de métal, on peut conduire cette opération avec toute la lenteur désirable et éviter à peu près complètement les fâcheux effets des vapeurs plombeuses sur la santé des ouvriers. »

« L'affinage par cristallisation ne remplace donc pas complètement la coupellation ; mais, ce qui revient à peu près au même, elle réduit presque à volonté et dans une proportion considérable, la proportion de plomb sur laquelle cette opération dispendieuse doit être pratiquée. »

Entre autres réflexions, M. Leplay dit : « Tout en s'attachant à obtenir une division de produits qui est l'essence même de la nouvelle méthode d'affinage, on doit éviter de tomber dans une complication extrême. L'artifice employé à cet effet consiste toujours à proportionner les produits. de chaque cristallisation, de telle sorte que les alliages séparés de l'alliage le plus riche et le plus pauvre rentrent toujours dans la teneur de l'alliage primitif, ou dans un petit nombre d'alliages intermédiaires, entre les limites extrêmes et que l'on réunit constamment pour les traiter en commun. »

309. Les produits intermédiaires de la cristallisation ou stocks sont permanents dans une usine en marche. On peut ne se servir que de deux chaudières, l'une qui reçoit les cristaux, l'autre où on les puise ; c'est la méthode dite des *chaudières conjuguées;* elle donne lieu à des moulages ou lingotages incessants ; mais quand la quantité de plomb est restreinte, c'est le seul procédé à employer.

Quand, au contraire, cette quantité est considérable (à partir de 7 tonnes par jour), le travail en batterie est préférable. Nous allons donner un exemple de ce travail en batterie, pour fixer les idées du lecteur, et indiquer les diverses phases de l'opération de cristallisation : nous renvoyons à la deuxième Partie de cet ouvrage, ainsi qu'il a été dit, l'examen des opérations subsidiaires de refonte et retours d'opérations (oxydes noirs, litharges, fonds de coupelle, scories du four à réverbère, etc.), qui, quoique communes à la plupart des procédés de désargentation, varient cependant avec certains d'entre eux.

310. Dans ce qui va suivre, nous supposons que le rapport du poids du culot, — qui reste au fond de la chaudière comme plomb-mère (52), — au cristal enlevé par la cuiller, est de $1/2 = 0,50$; c'est-à-dire que sur 10 tonnes de plomb brut $3^t,33$ sont laissées au fond de la chaudière et $6^t,66$ enlevées à l'état de cristaux, dans une chaudière voisine ou, quand il n'y a pas de chaudière vide disponible, sur le sol de l'usine. Ce rapport du culot au plomb total, que nous désignerons par $\frac{1}{m}$ et qui est, dans le cas présent, $\frac{1}{m} = \frac{1}{3}$, change peu avec les usines : toutefois la méthode de travail avec $m = 8$ était un rapport jadis assez fréquent.

Les plombs, préalablement dulcifiés (*Raffinage préalable*), c'est-à-dire purifiés partiellement de ce qu'ils peuvent contenir de fer, cuivre et antimoine, sont chargés à raison de 10 à 15 tonnes, dans l'une des 8 ou 10 chaudières de fonte qui constituent une batterie de pattinsonnage. Nous représentons l'ensemble d'une batterie dans la figure 83, qui montre en perspective une usine de pattinsonnage.

1, 2, 3... 9, sont des chaudières en fonte, servant à la cristallisation du plomb

argentifère. — *a, a, a* sont des petits chaudrons en fonte, où se nettoient les cuillers ou écumoires avec du plomb très chaud (480° à 500°). — C, fourneau de coupelle; — R, fourneau de réduction des résidus et crasses de plomb; — D, fourneau de raffinage ou d'épuration, appelé aussi de dulcification et en anglais *calcination* ou *softening furnace;* — *h*, escaliers pour le service des chauffeurs aux grilles des chaudières. Les deux ouvriers cristalliseurs puisent les cristaux de plomb avec une écumoire à long manche en bois, dont les trous ont un centimètre de diamètre; elle est représentée (fig. 84), au moment de l'égouttage des cristaux.

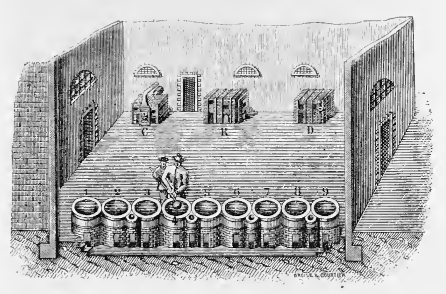


Fig. 85.

AB est la cuiller ou écumoire en fer, qui pèse vide 60kg et pleine 200kg; elle est terminée par un manche en bois et une croix A, solide, en fer rond. La longueur du manche est d'environ 2 mètres, sans le bois; son diamètre : 0m,06; le diamètre de l'écumoire : 0m,40; l'épaisseur de la tôle : 0m,015 en haut, 0m,025 en bas; la profondeur totale : 0m,20; les trous ont environ 0m,01 de diamètre. La chaudière partiellement représentée est figurée en C; son massif de maçonnerie en D; E est le taquet en fonte, sur lequel on secoue la cuiller chargée pour faire l'égouttage.

Cette cuiller est enlevée du bain, à l'aide d'un tourniquet ou treuil (fig. 85), situé en arrière de la chaudière et d'un crochet ou agrafe en fer A, placé au bout d'une chaîne qui s'enroule sur le treuil. Une voie de fer aérienne, à environ 3 mètres de hauteur au-dessus des chaudières, avec des chariots roulants, munis à la base d'un crochet central, facilitent la manœuvre de la cuiller, chargée de cristaux et son transport d'une chaudière à l'autre. Celle-ci s'appuie sur le taquet E de fer ou de plomb placé sur le collet de la chaudière pendant le temps de l'égouttage des cristaux et reçoit les secousses saccadées de l'ouvrier, par un mouvement

brusque de bascule, exécuté sur ce point d'appui, qu'on frotte de graisse, afin que le glissement soit aisé : *a* est le socle en fonte ; *b*, la manivelle ; *d*, le treuil et *c*, la roue d'engrenage avec pignon, garni d'un double cliquet, pour fixer le treuil dans sa position, soit au lever, soit au plonger de l'écumoire.

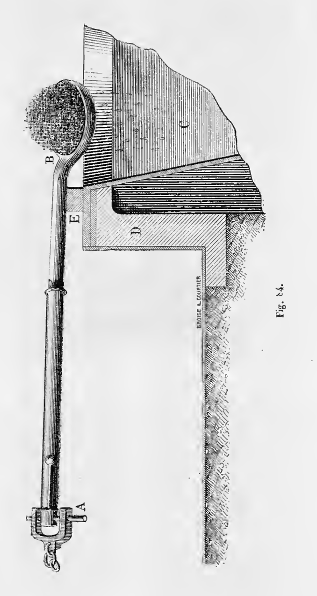


Fig. 84.

311. L'opération commence par la fonte du plomb dans la chaudière, qu'on a soin de badigeonner d'un lait de chaux ou d'une bouillie d'argile fine et claire, avant le chargement du métal, pour la protéger ; puis on écume les sous-oxydes noirs

avec soin, qui, même lorsque les plombs ont subi un raffinage préalable, se forment toujours à la surface du bain.

On écume quelquefois, quand les plombs sont antimonieux, avec de la chaux, qui absorbe assez bien l'antimoine (au rouge cerise) ; l'arsenic et surtout le cuivre restent plus facilement incorporés dans le bain ; le premier de ces métaux paraît se concentrer de préférence dans les cristaux ; le second se répartit assez inégalement entre les cristaux et les culots.

Pour obtenir la cristallisation du bain fondu, on le laisse refroidir lentement et l'on s'aide d'aspersions d'eau. Un des ouvriers, armé de la grande écumoire de 40 centimètres de diamètre dont il vient d'être question, puise au fond de la chaudière les petits cristaux de plomb qui s'y forment par refroidissement et se séparent sous forme de grumeaux du liquide-mère, avec une moindre richesse en argent que le métal primitif.

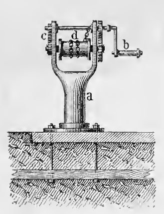


Fig. 85.

La température pour une bonne cristallisation est chose importante à régler convenablement. Si l'on chauffe trop, on ne fait point de cristaux ; si l'on ne chauffe pas assez, tout se convertit en grumeaux ; avec de fortes contenances de chaudières, le point précis d'une cristallisation rapide et méthodique est plus aisément atteint qu'avec de petits vases. On met généralement bas le feu.

L'opération est terminée, quand on a épuisé ainsi les deux tiers du plomb de la chaudière, lesquels sont déversés dans la chaudière voisine : ils sont alors à une teneur d'argent sous-double de la teneur du plomb brut primitif ; le résidu, au contraire, appelé culot, est à une teneur double.

Les figures 86 et 87 représentent, plus en grand, la coupe et la projection d'une batterie de Pattinson ; elles font voir le détail des feux, cendriers et grilles ; des carneaux de fumées, qui tous correspondent à une galerie générale se rendant à la cheminée de l'usine.

Pour les explications que nous allons donner, les chaudières sont numérotées de I à VII ; les chaudrons pour le nettoyage des cuillers sont marqués *a*, *b*, *c* ; le plomb y est maintenu au rouge sombre ; *A* est une des chaudières ; *B*, la grille du

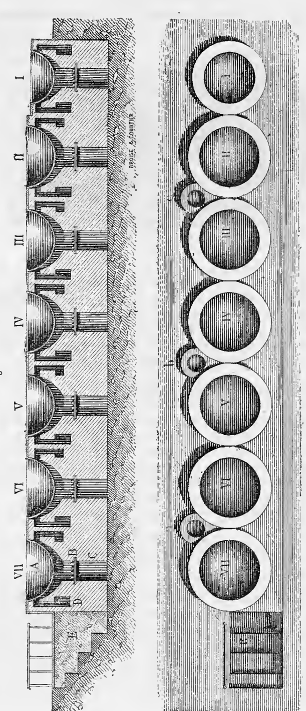


Fig. 86.

Fig. 87.

foyer; *D*, le carneau; *C*, le massif en briques; *E*, l'escalier de service des chauffeurs.

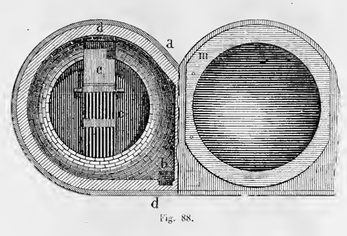


Fig. 88.

La figure 88 représente plus en détail une projection horizontale de deux chaudières consécutives de Pattinson : la figure de droite, représente la chaudière en place sur son massif de briques enveloppé de tôle ; la figure de gauche, représente le foyer avec sa grille et tout le massif en maçonnerie, tel qu'on le voit, lorsque la chaudière est enlevée : *a* est le cercle en tôle ; *d*, le massif en briques réfractaires ; *b*, le carneau ; *m*, la chaudière en fonte ou en tôle, mise en place.

512. Abordons maintenant le détail du travail :

La charge primitive du plomb brut dans une chaudière étant supposée de 10 tonnes, à 500 grammes d'argent à la tonne, et faite dans la chaudière A d'alimentation nº VII (fig. 86), les cristalliseurs, ainsi qu'il vient d'être dit, la divisent en deux parties : $6^{T},66$ de cristaux à 250 grammes placés dans la chaudière nº VI, et 3 tonnes, restant comme culot, à 2000 grammes. Le plomb, par la cristallisation, se trouve de la sorte réparti : en 2/3 de son poids, à la moitié de la teneur primitive, et 1/3 au double de cette même teneur.

En effet : 10^{T}, à 500 grammes, tiennent 5000 grammes d'argent, représentés par :

$$6^{T},66 \text{ à } 250^{gr} = 1665^{gr}$$
$$3^{T},33 \text{ à } 1000^{gr} = 3335^{gr}$$
$$\text{Totaux : } \quad 10^{T} \qquad 5000^{gr}$$

Supposons qu'on s'arrange de façon à faire simultanément le même travail de dédoublement, à la fois sur les chaudières, *supposées pleines*, de rang impair, VII, V et III ; il est clair qu'avec ce travail de dédoublement, la situation primordiale de la batterie étant (α) :

Batterie primordiale (α)	Chaudières :	VII	VI	V	IV	III	II	I
	Contenant : 10 tonnes de plomb argentifère, à la teneur de :	500^{gr}	»	125^{gr}	»	31^{gr}	»	»

on arrivera à la situation suivante (β) de la batterie, après un coup simultané de pattinsonnage fait sur les chaudières de rang impair :

(β) Chaudières :	VII	VI	V	IV	III	II	I
Culots à	1000gr	»	250	»	62	»	0
Cristaux à	»	250gr	»	125	»	15	0

(0 signifie chaudière vide).

Si maintenant on transvase les culots, des chaudières où ils se trouvent laissés par le travail, dans les chaudières d'un rang plus élevé, la situation de la batterie sera (γ) comme suit :

(γ) Chaudières :	VIII[1]	VII	VI	V	IV	III	II	I
Culots des chaudières inférieures 1/3 de la charge).	1000gr	0	250gr	0	62gr	0	»	»
Cristaux (2/3 de la charge).	»		250		62		15gr	

Complètons maintenant la chaudière, n° VIII, des 2/3 qui lui manquent de plomb, à 1000 grammes à la tonne, et la chaudière de rang pair, n° II, du tiers de plomb qui lui manque, à 15 grammes, — ces plombs étant supposés tous deux préparés d'avance par un travail préliminaire, appelé en langage d'usine, *préparation de numéros* : — les chaudières de rang pair sont alors toutes pleines et leurs voisines vides : on dit alors que la batterie est *amorcée*. Un coup de pattinsonnage simultané sur lesdites chaudières de rang pair fournira la situation (δ), dans laquelle les culots qui demeuraient dans ces chaudières de rang impair sont supposés remontés, aussitôt le travail fini, dans la chaudière à gauche de rang supérieur :

(δ) CHAUDIÈRES	IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I
Culots des chaudières inférieures (1/3 de la charge).	2000gr	0	500gr	0	625gr	0	31gr	0	
Cristaux (2/3 de la charge).	»		500		125		31		7gr

Dans cette situation, une IXe chaudière, pour recevoir le plomb à 2kg d'argent à la tonne, est nécessaire (culot de la VIIIe) ; la dernière chaudière, I, marchande, dont le contenant n'est en général que du volume d'un cristal (2/3 de la charge), fournit du plomb marchand, qui est lingoté, et la batterie se trouve amorcée de nouveau, les chaudières de rang pair étaient pleines ; elle est totalement amorcée, si l'on a des numéros d'avance à 2kg à la tonne, pour compléter la chaudière n° IX.

Un coup de pattinsonnage simultané dure généralement 4 heures. Comme on le voit, en coulant à l'aide de canaux en tôle, les culots dans la chaudière de rang immédiatement supérieur, on réunit de la sorte un cristal et un culot, tous deux à la même teneur, et l'on complète à peu de chose près (les oxydes forment un petit déchet) une chaudière du même titre en argent. Les chaudières de rang im-

1. Ceci suppose une VIIIe chaudière vide à gauche, pour recevoir le culot de la VIIe.

pair seront pleines et celles de rang pair vides *vice versa*, à chaque coup de pattinsonnage ; c'est-à-dire que la batterie se trouve toujours prête et amorcée pour une nouvelle opération de cristallisation simultanée et générale, pourvu qu'on alimente les manques.

Dans le travail d'une batterie, ordonnée de manière qu'en remontant de la chaudière n° 1, la teneur du plomb argentifère de chaque chaudière soit double l'une de l'autre, on obtiendra donc : par un bout, au n° I, du plomb pauvre de 7 grammes à la tonne (environ 10 tonnes par 24 heures et par batterie de 10 chaudières), à l'autre bout, au n° IX, du plomb riche à 2000 grammes ou même au-dessus, suivant le nombre des cristallisations faites et la teneur initiale du plomb chargé. Le procédé, de cette façon, est continu.

Tel est sommairement le principe qui préside à cette ingénieuse opération, par laquelle : l'argent, d'un plomb quelconque, se concentre dans le $^1/_{10}$ environ de son poids, à une teneur assez élevée (10 à 20^{kg} à la T.), pour qu'il puisse subir l'opération de la coupellation, dont nous avons entretenu le lecteur, et on laisse l'autre partie du métal à l'état de marchandise ou plomb pauvre : une quantité courante à divers titres en argent, reste à l'état de fond de roulement ou stock.

§ II. RAPPORT DES CRISTAUX AUX CULOTS. — THÉORIE DES CHAUDIÈRES CONJUGUÉES. DES CHAUDIÈRES EN BATTERIE. CRISTALLISATION MÉCANIQUE ET A LA VAPEUR.

313. Le type de partage d'une chaudière de plomb à cristalliser, désigné plus haut par m et qui se retrouve désigné par cette même lettre dans presque toutes les formules que donnent la plupart des auteurs s'occupant de cette question, caractérise les divers modes de pattinsonnage. Pour déterminer le meilleur procédé de cristallisation pratique et économique, ce rapport a été l'objet, dans maintes usines, d'expériences et d'essais multipliés. Nous y avons consacré, pour notre part, surtout à l'usine de Sampierd'Arena (Gênes), un temps considérable, et nous sommes arrivé à ce résultat : c'est que, pratiquement, la facilité du travail que donne $m=3$, c'est-à-dire la division du plomb en 1/3 de plombs-mères ou culots qui remontent la batterie et en 2/3 de cristaux qui la descendent, est très commode pour la direction de la batterie.

En effet, le soin du chargement des chaudières intermédiaires est peu de chose dans ce cas, et la vérification de la marche de la batterie excessivement facile, puisque les titres doivent être sous-doubles les uns des autres, en descendant, et doubles les uns des autres, en remontant. Si cette marche est sévèrement tenue et si tout travail qui la trouble est corrigé rapidement (ce qui exige souvent d'assez habiles passes et combinaisons spéciales de la part du directeur), le roulement du pattinsonnage est normal et facile. Les séries de titres qui ne sont plus sous-doubles ou doubles, suivant le sens de la batterie, produisent forcément des cristallisations plus nombreuses que ce qui serait nécessaire et, de plus, elles dérangent la batterie. Avec une mesure exacte du niveau auquel on doit arrêter l'extraction des cristaux, ce qui s'obtient à l'aide d'une lame en feuillard, à index variable avec la capacité de la chaudière, on atteint le dédoublement correct des titres, sous-doubles et doubles, et l'on évite facilement tous dérangements.

Ce mouvement rontinier facile est donc la vraie cause de l'adoption générale du chiffre $m=3$; c'est le type consacré à Marseille, en Espagne, en Allemagne (Haut Hartz, Tarnowitz, Freiberg, etc.), à Londres, à Newcastle, à Przibram, même pour le procédé mécanique à vapeur de MM. Luce et Rozan, dont il sera spécialement question ci-après[1].

M. Grüner indique le fait, page 57 de son *Mémoire sur l'état actuel*, etc., lorsqu'il dit : « Les rapports simples : ($m=3$ et $m=8$) sont commodes dans la pratique. »

Insistons quelque peu sur les divers rapports de partage m, et désignons, dans le tableau suivant, par $\frac{1}{m}$ le poids du culot et par $\frac{m-1}{m}$ celui du cristal eu égard au plomb chargé. Les rapports en *tant pour* 100 sont consignés, pour leurs valeurs successives, depuis $m=1$ jusqu'à $m=9$, dans les deux dernières colonnes dudit tableau :

TYPE DE PARTAGE m	CULOT $\frac{1}{m}$	CRISTAL $\frac{m-1}{m}$	RAPPORT % CULOT	RAPPORT % CRISTAL	OBSERVATIONS
2	$^1/_2$	$^1/_2$	50 » p. 100	50 » p. 100	
3(a)	$^1/_3$	$^2/_3$	33,33 —	66 66 —	
4	$^1/_4$	$^3/_4$	25 » —	75 » —	M. Sentis indique ce rapport pour l'Angleterre[1].
5	$^1/_5$	$^4/_5$	20 » —	80 » —	Pas usité.
6	$^1/_6$	$^5/_6$	16,66 —	83,33 —	Pas usité.
7	$^1/_7$	$^6/_7$	14,28 —	85,72 —	Corphalie[2].
8	$^1/_8$	$^7/_8$	12,50 —	87,50 —	M. Beaujean indique ce rapport pour l'usine Binsfeldhammer près Stolberg[3].
9	$^1/_9$	$^8/_9$	11,11 —	88,89 —	Pontgibaud[4].
(a) $\frac{10}{3}=3,33$			30 %	70 %	1. Page 56 du *Mémoire sur l'état actuel de la métallurgie du plomb.* 2 et 4. Page 56 *ibid.* 3. Page 58 *ibid.*

Remarquons que le rapport $\frac{10}{3}$ ou $m=3,33$ est si voisin de $m=3$ que, dans la pratique, les deux se confondent aisément. En effet, les ouvriers mesurent la quantité de cristaux totale enlevée d'une chaudière, à l'aide d'une lame de fer, dont la courbure suit celle de la chaudière et dont la longueur est déterminée à un niveau auquel doit se réduire le bain de plomb (à l'aide du *sabre*, suivant leur expression). Or, pour une chaudière de 15 tonnes de contenance, le niveau de plomb est généralement à 0m,85 du fond et souvent moins encore, pour la facilité des manœuvres de la cuiller de cristallisation : chaque centimètre de hauteur correspond donc sensiblement, malgré l'étranglement du fond de la chaudière, à 1t,760. Dans le cas de $m=3$,

1. Le procédé au zinc a remplacé depuis le pattinsonnage à Tarnowitz, ainsi que dans le Haut Hartz, à Freiberg, à Marseille, en Espagne, à Newcastle, etc

il faudra donc laisser dans la chaudière 5^{T}, ce qui correspondra à une longueur de sabre de : $85^{cent} - 2^{cent},80 = 82^{cent},20$. Dans le cas de $m = 3,33$, il faudra n'y laisser que $4^{t},5$ comme culot, ce qui correspond à une longueur de sabre de : $85^{cent} - 2^{cent},55 = 82^{cent},45$. L'ouvrier cristalliseur n'est en général pas assez minutieux pour faire une grande différence entre les deux niveaux qui ne s'écartent entre eux que de 1/4 de centimètre; pour cette raison, le rapport : $m = \frac{10}{3}$ peut-être considéré comme voisin et pratiquement l'équivalent de $m=3$. Il en est de même des rapports $\frac{9}{25}$, $\frac{16}{25}$, soit 36 et 64 pour 100, que recommande M. Bouheden dans l'emploi de l'appareil mécanique de son invention et dont il sera question ci-après Le rapport, comme on le voit par le tableau, est très-voisin de $m = 3$.

En dehors des rapports $m = 5$, $m = 6$, qui ne sont pas usités, il reste donc les rapports usuels suivants :

$m = 2$,	qui correspond	à 50 0/0	de cristaux extraits.
$m = 3$,	—	» 66 0/0	—
$m = 4$,	—	» 75 0/0	—
$m = 7, m = 8$, et $m = 9$,		» 85 à 89 0/0	—

Comme on ne peut épuiser les cristaux d'une chaudière, à partir de 85 pour 100, que dans le cas où le plomb de ladite chaudière est essentiellement pauvre, les coefficients $m = 7, m = 8$, et $m = 9$, ne s'appliquent que lorsqu'on veut séparer, aussi rapidement que possible, des quantités faibles d'argent de plombs pauvres.

314. Le rapport $m = 8$ est usité dans les usines de Binsfeldhammer, du Bleiberg : il l'était à Commern autrefois.

Lorsqu'on partage le plomb qui se cristallise en deux lots : 2/3 cristaux et 1/3 culot ($m = 3$), la teneur diminue, comme on l'a vu : dans le premier, successivement de 1 à $\frac{1}{2}$, et la teneur augmente, dans le second, successivement de 1 à 2. Lorsqu'on sépare le plomb en deux lots : $\frac{7}{8}$ de cristaux et $\frac{1}{8}$ culot ($m = 8$), la teneur diminue, dans le premier, successivement de 1 à $\frac{5}{7}$ et la teneur augmente, dans le second, successivement de 1 à 3.

L'enrichissement, dans ce dernier cas, est donc triple dans le culot, mais la teneur dans la masse cristalline, qui reste à 87 pour 100 du poids primitif, n'a diminué que de moins de moitié (40 pour 100). On conçoit par suite que ce n'est que lorsque le plomb est pauvre et qu'il y a peu de cristallisations ultérieures à opérer, qu'on emploie cette marche.

Dans plusieurs usines, on opère de la façon suivante, avec $m = 7$:

Si l'on recueille, sur les $\frac{6}{7}$ de cristaux à extraire, d'abord $\frac{4}{7}$ (qui sont passés à la chaudière voisine en dessous), ceux-ci ont une teneur moindre que la teneur primitive; mais le cinquième $\left(\frac{1}{7}\right)$ est à peu près au titre primitif. Si donc on le dépose à terre,

on évite d'abord de faire remonter la teneur des cristaux qu'on a isolés, et on s'épargne ensuite un travail nul sur ce petit lot. Le culot des $\frac{2}{7}$ reste à un titre double de la teneur primitive et rentre alors dans le cas de $m = 3$, grâce à ce petit artifice : il est fréquemment employé pour corriger la batterie hors règle.

On a employé quelque temps cette méthode, appelée d'isolement, à Freiberg, à l'usine de la Mulda (Saxe), sous la direction de M. Stetefeld; mais on y a renoncé dans le Haut Hartz. On a même augmenté l'enrichissement, dit M. P. Hautefeuille, en traitant le plomb riche par le zinc.

Depuis on a assez généralement renoncé partout à la méthode fondée sur $m = 8$.

315. L'introduction du zinc dans le pattinsonnage, que nous venons de signaler, est, soit dit en passant, une bonne tentative, dans ce que nous appellerons la voie de conciliation des deux méthodes : pattinsonnage et zingage. La terminaison de l'affinage des plombs zingueux pour les rendre marchands par une cristallisation, qui les amène à un degré excellent de pureté, et la classification préalable de plombs pauvres ou moyens en deux lots : 1° cristaux à pattinsonner jusqu'au plomb marchand et 2° culots enrichis, à traiter par la méthode du zinc, sont deux autres envahissements de la méthode de cristallisation dans celle du zinc, que nous avons cru devoir depuis longtemps conseiller.

Nous reviendrons sur ce point assez important, lorsqu'il s'agira du raffinage des plombs zingueux.

316. Revenons aux rapports de partage des chaudières en voie de cristallisation. Réciproquement, l'épuisement à 50 pour 100 ($m = 2$), n'a d'objet que lorsque les plombs sont très riches. Les types $m = 3$ et $m = 4$ restent donc seuls, pour les cas des plombs riches et moyens, respectivement. Avec les avantages signalés plus haut pour la commodité du travail, dans le cas de $m = 3$, on comprend que ce rapport soit aujourd'hui très généralement préféré, tant pour les plombs riches que pour les plombs moyens; c'est ce type normal que nous admettrons par conséquent dans les raisonnements ultérieurs.

317. Abordons maintenant un ordre de faits fort intéressants. Il s'agit de répondre aux questions suivantes :

a) Étant donnée la teneur en argent d'un plomb à pattinsonner, à quelle chaudière d'une batterie, supposée de 11 chaudières à la file[1], *convient-il de le charger pour une bonne marche?*

b) Quel est le nombre de chaudières qu'il faut cristalliser, pour mettre la batterie en train, c'est-à-dire en marche normale?

c) Quels sont les plombs marchands et les plombs riches obtenus, pour une quantité donnée de plomb brut mise en travail, dans une batterie marchant normalement?

1. Généralement on n'a que 9 à 10 chaudières dans une batterie, mais il faut toujours une petite batterie auxiliaire, pour préparer des titres ou numéros nécessaires à compléter sans cesse une marche régulière.

d) Quel est le stock en plomb et en argent qu'il faut toujours maintenir pour le roulement d'une batterie?

e) Quelle est la quantité de plomb manœuvrée, pour obtenir ce résultat?

Ces réponses sont assez ardues ; mais il nous faut une solution positive, pour pouvoir juger à fond les différents procédés de pattinsonnage et ceux de zingage, par comparaison.

Pour ne pas fatiguer le lecteur par les calculs qu'engendre la solution de ces problèmes, nous les renvoyons aux *Notes finales* de la seconde édition.

Résumons ici les résultats fort nets qu'ils donnent et qui sont fondamentaux.

318. Auparavant disons que la détermination du nombre d'opérations des cristallisations nécessaires, pour une teneur de plomb brut donnée et pour un appauvrissement ainsi qu'un enrichissement donnés, a fait l'objet des études de divers auteurs, entre autres de M. Stettefeld. Un assez grand nombre de formules générales mathématiques du pattinsonnage ont été publiées : elles ne résolvent point suffisamment la question pratique. Nous nous limiterons à consigner ici la formule en usage dans les usines de Saxe ; dans les *Notes finales* sus mentionnées, se trouvent également quelques remarques sur les lois de périodicité dans le travail de cristallisation en batterie, avec le rapport $m=3$.

La formule en usage à Freyberg, indiquée par M. F. de Lalande et publiée par M. Bruno Kerl, est la suivante : Soit n le nombre d'opérations de cristallisation à opérer pour arriver au plomb appauvri jusqu'à une teneur b; soit n' le nombre d'opérations qu'il faut pour arriver au plomb enrichi jusqu'à la teneur c; soit a la teneur initiale du plomb brut argentifère ; soit enfin p le rapport d'appauvrissement et q le rapport de l'enrichissement, on a :

$$n=\frac{\log \frac{b}{a}}{\log p}\ (\alpha),\quad n'=\frac{\log \frac{c}{a}}{\log q}(\beta)$$

Les rapports p et q sont d'ailleurs :

pour $m=3$: $p=0{,}62$, $q=1{,}76$
pour $m=8$: $p=0{,}714$, $q=3$

Dans le cas de l'usine de Freiberg, d'après M. Bruno Kerl (*Berg und Hütt. Zeitung*, 1865, p. 423), où la teneur initiale en argent est de 500 à 600 grammes par T. de plomb brut d'origine, le plomb pauvre à 2 grammes, le plomb enrichi a 1kg,5, on trouve $n=11$ à 12 opérations, pour atteindre l'appauvrissement de 2 grammes et $n'=2$ opérations, pour l'enrichissement, dans le système $m=3$; dans le système $m=8$, on trouve $n=17$ à 18 et $n'=1$[1].

Notons que les rapports p et q dépendent de la valeur de m, avec qui ils varient tous les deux. M. Grüner a trouvé les relations suivantes entre m, p et q, mais sans déterminer de fonction mathématique qui les relie entre eux ; p dépend évidement de m et de la teneur primitive a ; p et q sont d'autant plus faibles que

1. En refaisant les calculs sur d'autres types, les formules de Freiberg sont loin de réussir et de concorder avec les faits ; nous les donnons donc sous toutes réserves.

a est plus petit; en d'autres termes, l'appauvrissement et l'enrichissement marchent l'un et l'autre d'autant plus rapidement que les plomb bruts d'origine sont plus pauvres. Il a constaté à l'usine de Tarnowitz et M. Carnot a constaté dans l'usine de la Mulda, à Freiberg, que p acquiert un minimum, dans le cas de $m=3$, vers $a=80$ grammes, de 0,35 à 0,40, et un maximum, vers $a=4$ kilg. de 0,75 à 0,80.

Voici le tableau que donne M. Grüner pour les plombs bruts d'origine de diverses teneurs :

VALEURS DE m	PLOMBS RICHES $>2^{kg}$ d'Ag. par T.	PLOMBS MOYENS $<2^{kg}$ et $>0{,}50$ d'Ag. par T	PLOMBS PAUVRES $<0^{kg}{,}50$ d'Ag. par T
		Valeurs de p :	
$m=2$	0,70	0,54	0,50
$m=3$	0,71 à 0,72	0,56	0,50
$m=4$	0.60	»	»
$m=5$	0,75	0,73	0,69

Lorsque $m=8$, d'après M. Beaujan (usine de Bindsfeldhammer), $p=0{,}75$, $p=0{,}73$; $p=0{,}69$, pour les plombs riches, moyens, pauvres, respectivement.

Le meilleur procédé de cristallisation serait celui qui donnerait le rapport le plus bas entre le plomb manœuvré et le plomb élaboré; ces rapports sont pratiquement 17,50 et 18,66, à Stolberg, Rouen, etc., où les plombs sont pauvres, (chiffres que nous trouverons ci-après) (324) et 30, à Freiberg et Tarnowitz. Le nombre de coups de pattinsonnage peut donc varier presque du simple au double, dans la même période d'un même travail, comme on pourra l'observer plus loin.

Il convient évidemment de prendre m grand, si a est petit, car le but principal est d'atteindre rapidement le plomb marchand : c'est le cas de $m=8$; si a est grand, il faut prendre m petit, pour atteindre vite le plomb riche : c'est le cas de $m=3$. Si les deux buts sont également importants à atteindre (pour les plombs espagnols, par exemple, (184), où les valeurs du plomb et de l'argent sont presque égales), $m=3$ convient, avec la méthode d'isolement (314), ou en combinant: $m=8$, — pour descendre la batterie à partir de la chaudière d'alimentation — avec $m=3$, à partir de la même chaudière, pour remonter la batterie ; cela ne laisse pas que d'être compliqué. Ce dernier artifice s'emploie toutefois fréquemment, ainsi qu'il a été dit ci-dessus, dans le système $m=3$, pour corriger des fautes commises dans les teneurs en argent des cristaux ou des culots, et les ramener à rentrer dans la règle des teneurs sous-doubles les unes des autres.

Nous renvoyons le lecteur aux *Notes finales*, s'il veut approfondir cette question : il y rencontrera les éléments d'une formule mathématique, qui est encore à trouver.

319. Répondons maintenant aux cinq questions posées et dont la solution est donnée dans les *Notes finales*, etc.

1re Question. *Quelle est la chaudière à charger pour alimenter la batterie d'un plomb d'une teneur donnée?*

Si on veut que le plomb marchand de la dernière chaudière de la batterie ne passe pas de 10 grammes à la tonne, avec le rapport $m = 3$, les teneurs étant doubles les unes des autres d'une chaudière à l'autre, il en résultera que :

la chaudière	n° 0	(marchande) tenant			10^{gr}	à la tonne,
»	n° I	devra tenir		:	20^{gr}	» »
»	n° II	»	»	:	40	» »
»	n° III	»	»	:	80	» »
»	n° IV	»	»	:	160	» »
»	n° V	»	»	:	320	» »
»	n° VI	»	»	:	640	» »
»	n° VII	»	»	:	1280	» »
»	n° VIII	»	»	:	2560	» »
»	n° IX	»	»	:	5120	» »
»	n° X	»	»	:	10 240	» »

Or ce dernier plomb est coupellable : c'est du $1^1/_4$ environ pour 100 en argent, et on ne doit point en général coupeller à moindre teneur, à cause des frais et des pertes en plomb et argent que nous avons signalés et qui sont presque proportionnels à la durée de l'opération jusqu'à l'éclair.

323. M. Reich indique, d'autre part, pour limite d'enrichissement des culots de plomb, au pattinsonnage, le chiffre de $2\,^1/_4$ pour 100, c'est-à dire de $22^{kg},50$ à la tonne de plomb. M. Dick indique $21^{kg},40$. Généralement on reste dans les environs de 17^{kg}, à la tonne. L'alliage maximum de plomb et d'argent à $2\,^1/_2$ pour 100 correspond au point de fusion le plus bas. Les alliages de plomb et d'argent sont plus fusibles, lorsqu'ils ont une certaine teneur en argent, que les alliages de faible teneur en argent : ainsi du plomb tenant $6^{kg},50$ d'argent à la tonne fond à 321°, le plomb pur fondant à 334°; un alliage à 52,4 pour 100 de plomb et 47,6 pour 100 d'argent, fond à 309°; toutefois un alliage à 66,6 pour 100 de plomb et 33,3 pour 100 d'argent est plus dur à fondre que le plomb pur.

Dans tous les essais d'enrichissement pratiqués pour atteindre le maximum, il nous a été très difficile de dépasser 15 kilogrammes; de plus, le recul en arrière à 9^k, $4^k,5$, qui sont les titres successifs des deux chaudières inférieures, quand la loi de dédoublement se fait exactement (chose dans ce cas peu aisée à obtenir), donne lieu : 1° à des manœuvres compliquées et difficiles parce que le plomb très riche se fige facilement, et laisse de très petits grumeaux cristallins se constituer; 2° à un stock en argent considérable, à moins d'opérer dans de très petites chaudières. En somme la coupellation devient, à cette hauteur de titres, plus pratique et plus économique que la cristallisation. Il faut en outre, pour ne réussir d'ailleurs que médiocrement, que les culots sur lesquels on opère ne contiennent point d'autres matières étrangères que l'argent. L'antimoine et surtout le zinc empêchent presque complètement l'enrichissement à ce haut degré.

324. MM. Luce et Rozan, dans leur remarquable mémoire sur la désargentation

comparée du pattinsonnage à bras et de la cristallisation à la vapeur (12), avec une batterie de 10 chaudières, indiquent l'échelle suivante, pour deux types fournissant des plombs pauvres respectivement de 30 et 40 grammes à la T. et des plombs riches de 24^{kg},00 et 11^{kg},80 : le premier type correspond à la cristallisation à bras ; le second, à la cristallisation à la vapeur.

PAR 100 KILOGS	NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES											
	Plomb riche	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	Plomb marchand
1er type : grammes	2400	1600	1000	550	310	170	89	45	25	12	6	3
2e type : id.		1180	870	500	290	185	70	45	25	13	7	4

De cette comparaison il résulte que le dédoublement par la vapeur est loin d'être aussi net et rapide qu'avec le travail à bras [1].

322. Dans l'échelle ou tableau donné ci-dessus (319), tout plomb brut argentifère [2] qui aura l'une quelconque des teneurs types de la dernière colonne dudit tableau (*ou à peu près*), devra donc se charger dans la chaudière qui correspond à ce type. Ainsi du plomb brut argentifère à traiter à 1^{kg},300 à la tonne se chargera toujours à la chaudière nº VII de la batterie ; seulement, les plombs marchands ne seront plus à 10^{gr}, si l'on ne fait pas subir une petite augmentation de poids aux cristaux dans les chaudières descendantes (du nº VII à 0).

Le doute sur le choix de la chaudière qu'il faut charger, pour l'alimentation de la batterie en plomb brut, n'est grand que lorsque la teneur du plomb à traiter tombe entre deux types consécutifs de l'échelle. Du plomb à 860 grammes, par exemple, à la tonne, serait dans ce cas : la teneur tombe entre la VIe et la VIIe chaudière. Il ne faut alors pas hésiter de charger encore dans la VIIe chaudière ; on obtiendra du plomb marchand très pauvre, mais il faudra donner un coup de pattinsonnage de plus, pour faire du plomb riche coupellable.

323. Pour répondre aux autres questions posées, nous supposerons donc qu'on chargera toujours le plomb brut argentifère d'alimentation à la chaudière nº VII et qu'on opère avec le rapport $m = 3$.

324. 2me Question. *Quel est le nombre des chaudières à cristalliser, pour mettre la batterie en marche normale?*

1. A Saint-Louis-les-Marseilles, usine de MM. Luce et Rozau, suivant d'autres données, l'échelle supérieure est la suivante :

Pb riche.	X	IX	VIII	VII	VI	V	IV	III	II	I	Pb marchand
2400	2100	1230	600	300	170	89	45	22	12	6,5	1,5

2. Nous réservons le mot de plombs d'œuvre aux plombs assez riches pour être coupellés ; le nom de plombs bruts d'origine aux plombs argentifères qui doivent subir le pattinsonnage ou le zingage ; celui de plombs pauvres à ceux qui ont moins de 0^{kg},500 par tonne ; riches, à ceux qui dépassent 2^{kg},500 à la tonne, et moyens, à ceux qui tiennent de 0^{kg},500 à 2^{kg},500 à la tonne (M. Grüner).

Des calculs des pages *I*, *II*, *etc.*, *des Notes finales*, il résulte :

1° Que la batterie est *en train*, lorsque les chaudières 1, 2, 3, etc., 9, 10, présentent le résultat suivant en culots ou plombs-mères, savoir :

	NUMÉRO D'ORDRE DES CHAUDIÈRES									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poids des culots..	0	3t	3t	3t	3t	3t	3t	3t	3t	0 (1)

C'est-à-dire que toutes les chaudières de la batterie sont garnies d'un culot de 3t,5 (3 est mis par abréviation de 3t,5) avec leur teneur en argent respective bien entendu, *sauf la première et la dernière chaudière*, qui sont vides.

2° Qu'il faut cristalliser 92 chaudières pour cette mise en train;

3° Qu'il faut 30 chaudières pour obtenir la première chaudière de plomb marchand (2/3 de chaudière à 6t,66);

4° Que la loi de production, N étant le nombre de chaudières cristallisées jusqu'à l'obtention de la 1re chaudière de *plomb marchand* (et dans ce cas $N = 30$), est la suivante :

$N =$ (1re chaudière plomb marchand, soit à la). . . . . . . 30me chaudière
$N + 7 =$ (2me chaudière plomb marchand, soit à la) . . . . 37me —
$N + 7 + 3 =$ (1re chaudière plomb riche, soit à la). . . . . 40me —
$N + 7 + 3 + 29 =$ (3me chaudière plomb marchand, id.) . 69me —
$N + 7 + 3 + 29 + 3 =$ (2me chaudière plomb riche, id.). . 72me —
$N + 7 + 3 + 29 + 3 + 16 =$ (4me chaudière plomb marchand soit à la). . . . . . 88me —

$N + 7 + 3 + 29 + 3 + 16 + 4 =$ (5me chaudière plomb marchand, soit à la) 92me chaudière;

5° Que le chargement de plomb d'alimentation à la chaudière n° IV a été de 3 pleines : nos 1, 2 et 63; soit, 3ch à 10t: . . . . 30t »» }
8, aux 2/3 pleines : nos 4, 12, 17, 31, 38, 56, 59, 70, soit 8ch à : 6t,66 : . . . . 53t 33 } 83t 33

6° Que la quantité de plomb marchand produite a été de 5ch (nos 30, 37, 69, 88, 92) aux 2/3 pleines, soit : $5 \times 6^t.66$ . . . . . . 33t 33 } plomb marchand
Et la quantité de plomb riche produite de 2 chaudières, au 1/3 pleines (nos 40 et 72), soit : $2 \times 33^t,3$.. 6t 66 } plomb riche
Total. . . . . . . 39t 99 soit 40t (α)

On a donc élaboré 48 % du plomb mis en œuvre (40 : 83,3).

7° Que le *stock* de plomb doit donc être de 52 % dudit plomb. En effet, après la chaudière n° 92 qui clôture la mise en train, on trouve, pour les culots froids et les culots chauds :

1. Ce que dorénavant nous représenterons d'une manière abrégée ainsi : [0,3,3,3,3,3,3,3,3,0]

a. *Culots froids*, attendant leur entrée en chaudière et provenant des chaudières nos 91, 66, 65, 64, 63, soit 5 culots à 3t,33 = ... 16t 66

b. *Culots chauds*, contenus dans la batterie ou constituant les annexes des chaudières nos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 de la batterie; soit 8 culots à 3t,33 = 26t 66

Total. 43t 33

qui, avec les 40 tonnes fabriquées, font bien les 83t,33 mises en travail;

8° Que la quantité de *plomb cristallisé* étant de 92 fois 10 tonnes = 920t et la quantité de *plomb produite* seulement 40t (à la rigueur, il faudrait décompter le plomb riche, qui est encore à élaborer), le *rapport* du *plomb manœuvré* au *plomb produit* est de : $\frac{920}{40} = 23$. C'est un rapport analogue à celui que M. Grüner indique (page 60 de son mémoire) comme normal pour *Rouen*, pour *Stolberg*, égal à 20, et comme s'élevant jusqu'à 30, pour *Freiberg*, *Tarnowitz*, etc.

325. Mais ce n'est pas là le *travail normal* de la batterie : il ne le devient qu'à partir de la 93me chaudière.

Le travail de la batterie, à partir de ce moment, est indiqué (pages VIII, IX et X des *Notes* ci-après), sous le titre de *première période normale*.

Voici les résultats que l'on obtient, en partant d'une batterie dont les culots se trouvent remplir toutes les chaudières, les extrêmes exceptées [0,3,3,3,3,3,3,3,3,0], jusqu'à ce qu'on arrive de nouveau à une situation [0,3,3,3,3,3,3,3,3,0] identique, qui termine ladite première période de travail normal (de 92ch à 141ch) :

1° Il faut 49 chaudières pour achever la période ;

2° On obtient du *plomb marchand* à la 7me chaudière;

3° La loi de production, N étant le nombre des chaudières cristallisées avant la première période du travail normal (et dans ce cas N=92), est la suivante :

N + 7 = (1re chaudière, plomb marchand, soit à la). . .	chaudière	n° 99
N + 7 + 19 = (2me chaudière, plomb marchand, soit à la).	—	n° 118
N + 7 + 19 + 3 = (unique de plomb riche).	—	n° 121
N + 7 + 19 + 3 + 18 = (3me chaud. de plomb marchand).	—	n° 139
N + 7 + 19 + 3 + 18 + 2 = (4me chaudière de plomb marchand).	—	n° 141 ;

4° Que le chargement de plomb d'alimentation, à la chaudière n° VII a été de : 4 chaudières, aux deux tiers pleines (nos 93, 100, 112, 119),

soit $4 \times 6^t,66 = 26^t,66$;

5° Que cette quantité de plomb chargé a exigé 49 chaudières cristallisées, soit le maniement de 490t : chaque tonne a donc été remuée près de 16 fois;

6° Que la quantité de *plomb marchand* produite a été de 4 chaudières (nos 99, 118, 139, 141) aux 2/3 pleines, soit : $4 \times 6^t,66$. . = 26t 66 } plomb marchand

Et la quantité de *plomb riche* produite, de 1 chaudière (n° 121) au 1/3 pleine, soit de $1 \times 3^t,33$ . . = 3t 33 } plomb riche

Total. . . . . 30t »» élaborées.

On a donc élaboré $3^t,33$ de plus que le plomb introduit dans la batterie, et elles sont prises sur l'ancien stock ; de sorte que, sur le plomb brut d'origine total:

Mise en train: $83^t,33$; *Première période normale*: $26^t.66$ — on a réalisé 70^t de plomb, soit 63 2/3 %, y compris le plomb riche pour 9 %, savoir :

54 % plomb marchand;

9 % plomb riche (1/10 environ).

7° Laissant de côté la période de mise en train, le *stock* est le suivant:

a. *Culots froids* (nos 137, 65, 64, 63), soit 4 culots ou $4 \times 3^t,33 = 13^t\ 33$

b. *Culots chauds*, les 8 dans les chaudières de la batterie, ci : $8 \times 3^t,33$. . . . . $= 26^t\ 66$

Stock total. . . . . 40^t »»

soit : $3^t,33$ de moins que dans la période de *mise en train*, et qui correspondent à l'excédent de $3^t,33$ élaborées en sus du chargement.

Ces 40^t de stock, plus les 30^t de plomb produites, donnent 70^t.

Mais les *culots froids* préexistants étaient	16^t 66	43^t 33
Les *culots chauds* —	26^t 66	
Il en a été ajouté 4 *froids*.		26^t 66
Ce qui rétablit le chiffre élaboré des		70^t »»

8° Que la quantité de plomb cristallisé étant de 49 chaudières $\times 10^t = 490^t$ et le plomb produit étant de 30 tonnes, le *rapport du plomb manœuvré au plomb produit* est de : $\frac{490}{30} = 16,33$.

326. Les résultats de la première période normale comparés à la mise en train sont donc notablement améliorés.

Mais la 2e, la 3e, la 4e période seront-elles identiques à la première? cela n'est pas probable, parce que les stocks chauds sont bien les mêmes, mais les stocks froids sont loin de procéder des mêmes chaudières, c'est-à-dire d'avoir les mêmes titres : c'est là la cause de la variation du travail d'une période à l'autre. Il convient donc de s'assurer des différences de résultats qui se produisent, dans les trois périodes suivantes, afin de tirer, si cela est possible, une conclusion *moyenne* suffisamment exacte du travail de *pattinsonnage normal*.

327. Les calculs semblables aux précédents et qu'on trouvera dans les *Notes finales* pages XII, XIII, XIV, etc. donnent les résultats suivants résumés:

Seconde période normale (de la chaudière 142 à la chaudière 187) :

1° *Chargement*: 4ch aux 2/3 pleines (nos 142, 149, 161, 165), ci : $4 \times 6^t,66 = 26^t,66$

2° *Nombre de chaudières* : 46.

Plomb manœuvré : $46 \times 10 = 460^t$;

3° *Plomb marchand produit*: 3ch (nos 148, 183, 187), aux 2/3 pleines, ci : 3×6t,60. . . . . = 20t »» } plomb marchand
Plomb riche produit: 1ch (n° 167) au 1/3 pleine, ci : 1×3t,33 . . . . = 3t 33 } plomb riche

Total. . . . . 23t 33 plomb élaboré

Le plomb élaboré n'est plus que 23t,33 de 26t,66 chargées; et sur le plomb total mis en œuvre :

[83,33 + 26,66 + 26,66] = 166t,66 : total de la mise en train, de la 1re et de la 2e période normale, c'est-à-dire :

[53,33 + 26,66 + 20,00] = 80t »» de plomb marchand.
[6,66 + 3,33 + 3,33] = 13t 33 de plomb riche.

En tout : 93t 33, soit 56 %, dont 8 % de plomb riche.

4° *Le stock* : *a*. en *culots froids* (Nos 180, 186, 174, 64, 63) est de 5×3t,33 . . . . = 16t 66 }
b. en *culots chauds* : 8×3t,33. . . . . = 26t 66 } 43t 33

comme dans la période de mise en train.

5° Le nombre de chaudières étant de 46, soit 460t manipulées, pour 23t,33 élaborées, le *rapport* est ici de 20 ; 3 unités de moins que dans la période de mise en train, 5 de plus que dans la première période normale.

328. *Troisième période normale* (de la chaudière 188 à la chaudière 236).

1° *Chargement* : 4 chaudières, aux 2/3 pleines (nos 188, 195, 209, 214), ci : 4×6t,66. . . . . 26t,66

2° *Nombre de chaudières* : 49 ; plomb manœuvré : 490.

3° *Plomb marchand* produit : 4 chaudières (nos 194, 207, 232, 236), aux 2/3 pleines, ci : 4×6t,66. . . . . = 26t 66 } plomb marchand
Plomb riche produit : chaudière (n° 216) au 1/3 pleine, ci : 1×3t,33 . . . . = 3t 33 } plomb riche

Total. . . . . 30t »» plomb élaboré.

Le plomb élaboré, comme dans la première période normale, dépasse de 3t,33 le plomb chargé, et on remarquera en général que les chiffres de cette troisième période sont fort analogues à ceux de la première (Périodes impaires).

4° *Le stock* : *a*. en *Culots froids* (nos 229, 235, 64 et 63) est de 4×3t,33 . . . . = 13t 33
b. en *Culots chauds* 8×3t,33 . . . . = 26t 66

Stock total. . . . . 40t »»

comme dans la première période normale.

Seulement les 4 culots froids ne sont pas ici au même titre, car ils sont respectivement :

1	
1re *Période* : 1 culot de la chaudière nº I à 20 gr.	2e *Période* : 2 culots de la chaudière nº I à 20 gr.
1 culot de la chaudière nº IV à 160 gr.	1 culot de la chaudière nº V à 320 gr.
1 culot de la chaudière nº VI à 640 gr.	1 culot de la chaudière nº VI à 640 gr.

Cette petite différence de 2 culots de la chaudière I, dans la seconde période, au lieu de 1, dans la même chaudière et dans la première période, est celle qui engendre de grandes variations dans la 4e *période*, comme on l'observera ci-après.

5º Le nombre de chaudières faites étant de 49, il y a 490t manipulées ; le *rapport* est donc de 16,33, comme dans la 1re période de travail normal.

329. 4me *période normale* (de la chaudière nº 237 à la ch. nº 279).

1º *Chargement* : 4 chaudières, aux 2/3 pleines (nos 237, 244, 258, 263), ci :

4×6t,66. . . . . = 26t,66

2º *Nombre de chaudières*: 43 ; plomb manœuvré, 430t.

3º *Plomb marchand* produit : 3 chaudières, aux 2/3 pleines (nos 243, 256, 279), ci : 3×6t66.. . . . . = 20t » } plomb marchand.

Plomb riche produit : 1 chaudière, au 1/3 pleine (nº 256), ci : 1×3t33. . . . . = 3t33 } plomb riche.

Total. . . . 23t33 plomb élaboré.

Ici le plomb produit est égal, à moins de 3t,33 près (1 culot), au plomb chargé, comme dans la seconde période normale.

4º *Le stock* : *a*. en *culots froids* : 5 (nos 276, 277, 278, 75, 63), ci :

5×3t,33. . . . . = 16t66 }
b. en *culots chauds* : 8×3t,33 . . . . = 26t66 }
Total. 43t33

chiffre égal à celui de la deuxième période, où elle est de 43t,33 également.

La 4me et la 2me période normale ont, comme on le voit, de grandes analogies (Périodes paires).

5º Le nombre de chaudières étant de 43, le *rapport* du plomb manipulé au plomb produit est de $\frac{430^t}{23{,}33} = 18$.

330. Les chiffres des quatre périodes normales consécutives s'éloignent en somme assez peu : une bonne moyenne s'obtiendra donc, en prenant les moyennes des divers résultats obtenus et qui figurent résumés dans le tableau ci-après :

PÉRIODES	N° d'ordre de la chaudière cristallisée correspondan^te	CHARGEMENT (Plombs mis en travail)	Nombre de chaudières cristallisées	PRODUITS OBTENUS		STOCKS PLOMBS		Rapport du plomb manipulé au plomb produit
				Plomb marchand à 10 grammes	Plomb riche à coupeller	Culots froids	Culots chauds	
Mise en train	92	tonnes 83,33	92	tonnes 33,33	tonnes 6,66	tonnes 16,66	tonnes 26,66	23 »
1re Période normale	141	tonnes 26,66	49	tonnes 26,66	tonnes 3,33	tonnes 13,33	tonnes 26,66	16,33
2e id. id.	187	26,66	46	20 »	3,33	16,66	26,66	20 »
3e id. id.	236	26,66	49	26,66	3,33	13,33	26,66	16,33
4e id. id.	279	26,66	43	20 »	3,33	16,66	26,66	18,45
Moyenne des 4 périodes normales.	(A)	tonnes 26,66	ch. 46 3/4	tonnes 23,33	tonnes 3,33	tonnes 15 »	tonnes 26,66	fois 17,50[1]
				tonnes 26,66		tonnes 41,66		
Moyenne générale, la mise en train comprise.	(B)	tonnes 38 »	ch. 55,80	tonnes 25,33	tonnes 4 »	tonnes 15,33	tonnes 26,66	fois 18,66
				tonnes 29,33		tonnes 42 »		

1. Le chiffre de 17,77, qui résulte de la moyenne *calculée*, devrait être tel qu'en multipliant par 26tonnes,66 (plomb chargé), on reproduise : 467tonnes,50, décuple de 47ch. 3/4, à 10tonnes. Or 26,66 × 17,77 = 473,75; il est donc un peu trop fort; le chiffre exact est : $\frac{467,50}{26,66}$ = 17,50 : c'est celui que nous adopterons, comme rectifiant les erreurs provenant des décimales négligées forcément dans les divers calculs des moyennes.

331. On peut prendre la ligne (A) des résultats, pour la moyenne des 4 périodes, ou la ligne (B) des résultats, pour la moyenne des mêmes 4 périodes, y comprise la mise en train, à volonté.

Les chiffres des colonnes de produits, stocks, rapport, ne varient guère dans les deux cas.

Nous prendrons toutefois de préférence les chiffres de la ligne (A), qui correspondent à un *travail normal moyen.*

Les questions pendantes, formulées, se résolvent maintenant comme suit :

331 *bis*. 5e QUESTION. *Quels sont les plombs marchands et les plombs riches obtenus pour une quantité de plomb brut mise en travail, dans une batterie marchant normalement ?*

Réponse :

On obtient moyennement de $26^t,66$ de plomb mis en travail : $23^t,33$ de plomb marchand, soit. . . . . 89,98 %.

Et $3^t,33$ de plomb riche, soit. . . . . 10,02 %.

Total. 100,00

332. 4me QUESTION. *Quel est le stock en plomb et en argent qu'il faut toujours avoir en jeu pour le roulement de la batterie ?*

La réponse est celle-ci :

Il faut toujours avoir, en outre du plomb d'alimentation, les quantités suivantes : le *stock* en argent, que les plombs retiennent et qui varie avec la période de travail est :

	Culots froids.	Culots chauds.
Pour la 1re *période*, de	4	8
— 2e —	5	8
— 3e —	4	8
— 4e —	5	8

333. Les 8 culots chauds contiennent des quantités égales de plomb, aux teneurs respectives de : 20 gr., 40 gr., 80 gr., 160 gr., etc., 5120 gr. à la tonne; l'argent total, contenu dans cette partie du stock chaud, est donc pour $8 \times 3^t,33 = 26^t,66$ à une teneur moyenne de : $\dfrac{40+80+160+\text{etc}\ldots 5{,}120}{8} = 1$ kilogr., 275 gr. à la tonne; c'est donc un stock de $33^{kg},991$, soit, en chiffres ronds, 34 kilog. d'argent pour $26^t,66$.

334. Les *culots froids* sont, en examinant leur provenance, les suivants :

1re *période* :	N° d'ordre des chaudières cristalisées.	137	65	64	63	
	N° d'ordre de la batterie.	II	IV	V	VI	
	Titres correspondants	40gr	160gr	320gr	640gr à la tonne.	

Ce lot correspond donc à $\dfrac{40+160++320+640}{4} = 290$ gr. à la tonne.

2e *période*	N° d'ordre des chaudières cristallisées.	180	186	174	63	64
	N° d'ordre de batterie	I	I	III	V	VI
	Titres correspondants	20gr	20gr	80gr	320gr	640gr à la tonne

Ce lot correspond donc à $\frac{20+20+80+520+640}{5}=216$ gr. à la tonne.

En faisant des calculs analogues, pour les autres périodes, on trouve en résumé :

1er lot :	4 culots froids à	290 gr. à la	tonne	=	$15^t,35\times 0^k,290=5^{kg},865$
2e lot :	5 —	216	—	=	$16^t,66\times 0^k,216=3^{kg},598$
3e lot :	4 —	250	—	=	$13^t,33\times 0^k,250=3^{kg}\,332$
4e lot :	5 —	188	—	=	$13^t,33\times 0^k,035=2^{kg},506$

Le stock de *culots froids* varie donc de : $2^{kg},506$ d'argent (*minimum*) à $3^{kg},865$ (*maximum*) : nous prendrons comme moyenne : 3 kilog.

335. Le *stock total* en plomb est alors moyennement :

En *plomb chaud*, constamment dans la batterie : $26^t,66$ tenant 34 kilog. d'argent, et,

En *plomb froid*, attendant le travail : 15^t, tenant 3 kilog. d'argent.

Total : $41^t,66$, tenant en tout : 37 kilog. d'argent.

Tel est donc le stock en plomb et argent qu'il faut toujours avoir en jeu, pour le roulement de la batterie, en travail normal.

336. 5me QUESTION. *Quelle est la quantité de plomb manœuvré pour obtenir ce résultat?*

La dernière colonne du tableau donne comme moyenne 17 fois 1/2 le *plomb brut élaboré.*

Tous ces résultats trouveront plus loin leur application et fixent les caractères spéciaux du pattinsonnage.

337. Nous terminons ces remarques sur le travail du pattinsonnage par les réflexions suivantes, empruntées au Mémoire de M. Grüner.

« 1° 250 à 300^t de plomb par mois sont nécessaires pour occuper suffisamment les chaudières en batterie. Si la quantité est plus faible, il vaut mieux cristalliser dans deux ou trois paires de chaudières *conjuguées :* chaque paire peut concentrer 80^t de plomb par mois, en travaillant jour et nuit. » (Page 59 dudit Mémoire.)

338. Le travail dans les chaudières conjuguées est, ainsi qu'il a été dit, plus dispendieux que le travail en batterie et surtout moins rapide.

Plus loin nous donnerons trois exemples du travail dans les chaudières conjuguées, qui servent de base aux trois systèmes de cristallisation : mécanique, de MM. Worsley et Boudehen et à la vapeur, de MM. Luce et Rozan. Quand on ne dispose que de deux chaudières, il faut évidemment lingoter constamment, pour refondre ensuite ce même plomb bien des fois ; le travail est plus lent et il faut la plus grande attention dans les essais des titres au laboratoire et le numérotage correspondant des saumons.

339. 2° Relativement à l'usure des chaudières, « on calcule qu'on use une chaudière par 150 à 170 tonnes traitées ». On trouvera les frais d'usure comptés plus loin dans les prix de revient à 0 fr. 24 et même à 2 fr. par tonne de plomb brut traitée : en moyenne 1 fr. 50. Dans les procédés par la vapeur, l'usure est plus rapide et porte sur un matériel restreint, mais de grande valeur. On a employé avec succès des

chaudières minces en tôle de fer, au lieu de fonte; elles résistent davantage, mais sont plus coûteuses à établir (Voir plus loin les détails sur le pattinsonnage à l'usine de Przibram).

340. Nous n'avons voulu envisager ici la cristallisation qu'au point de vue de l'opération fondamentale B (voir (5)).

Elle a reçu des variantes importantes : le travail de l'ouvrier a été remplacé par un agitateur mécanique et par la vapeur, qui agit à la fois comme agent de cristallisation et quelque peu, paraît-il, comme affineur chimique des plombs impurs.

Ces deux procédés sont connus sous les noms de Boudehen et Luce et Rozan.

Les lois et règles que nous venons d'examiner leur sont évidemment applicables; les résultats consignés ne sont nullement modifiés par l'intervention de la machine ou de la vapeur dans le travail; les répartitions, les rendements, les stocks, etc., sont analogues : en réalité, puisque le travail est celui des chaudières conjugées, les résultats sont moins favorables que ceux qu'on obtient du travail en batterie. En tout cas, le nombre d'opérations de cristallisations à faire, pour arriver au plomb marchand d'une part et au plomb riche d'autre part, est plutôt augmenté par le pattinsonnage mécanique et par le pattinsonnage à la vapeur; par conséquent les conclusions déduites au tableau (330) relatives au rapport du plomb élaboré au plomb mis en œuvre, au stock de culots froids et chauds, au rendement en un mot du pattinsonnage, sous quelque forme qu'il se pratique, leur sont applicables dans un sens plutôt défavorable.

Les pattinsonnages mécanique et à la vapeur, en admettant même la suppression du raffinage préalable, qui est indispensable pour des plombs généralement impurs, lorsqu'ils sont de teneur en argent un peu élevée, n'introduisent de perfectionnements considérables que dans les opérations *A* et *B*. Les opérations ultérieures *C*, *D* et *E* (5, page 2) persistent et ne sont pas modifiées; elles représentent près du tiers des frais de la désargentation, même dans le procédé Luce et Rozan, ainsi qu'il résulte du tableau comparatif présenté par ces ingénieurs dans leur mémoire des *Annales des mines*, et qu'on retrouvera dans la deuxième Partie (440). M. *Cookson*, désargenteur important de Newcastle, dont nous donnerons plus loin l'appréciation qu'il fait du procédé Luce et Rozan, appréciation qui est de beaucoup plus favorable que celle faite par les inventeurs eux-mêmes, s'est appliqué spécialement à faire ressortir les avantages exclusifs des deux premières opérations *A* et *B* sur les opérations similaires du pattinsonnage à bras.

Les deux procédés constituent donc un progrès considérable effectué sur le pattinsonnage à bras, en ce que l'action de l'ouvrier est presque nulle, la masse traitée plus grande dans un temps donné, et le résultat mathématiquement certain : tous perfectionnements, qui finalement se traduisent en une moindre dépense par tonne de plomb brut d'origine traitée.

Pour juger formellement la désargentation, au point de vue des avantages de certains systèmes sur les autres, y compris le zingage, il faut tenir compte des opérations ultérieures, qui subsistent dans tous les systèmes de cristallisation et sont parallèles dans ceux de zingage.

La description et l'étude complète des divers procédés de cristallisation en particulier comportent donc, outre la cristallisation proprement dite :

1° celle de la coupellation, traitée dans la 1re Section; 2° celle de trois autres opérations : Raffinage préalable (A); — Traitement des résidus (D), et Retour d'opérations (E) — qui seront examinées dans la Deuxième Partie de ce livre pour chaque procédé, à cause des variantes qu'elles présentent.

341. Nous y trouverons aussi les détails sur la cristallisation mécanique pour remplacer le travail à bras : l'appareil de M. Worseley, dont le brevet, pris en Angleterre sous le n° 76, remonte, d'après ce que dit M. J. Percy, à 1860, c'est-à-dire à trois ans avant celui de M. Boudehen, avec lequel il offre plus d'une analogie, y sera décrit.

M. Grutzner, ingénieur distingué de l'usine de la Mulda, à qui ont été confiés, dans cette usine, les essais de plusieurs procédés pour l'argent, entre autres ceux de Ziervogel et Augustin, où nous les avons vus fonctionner alors, avait déjà, paraît-il, également inauguré dans cet établissement, en 1853, un appareil de cristallisation mécanique : c'est l'opinion de M. Brunot Kerl. Il est cependant étrange qu'en Allemagne même, à Holzappel (Nassau), l'appareil de cristallisation mécanique ait fonctionné sous le nom d'appareil Boudehen, si semblables droits préexistaient[1].

Nous remettons également à cette Deuxième Partie la description complète du procédé à la vapeur de MM. Luce et Rozan, dans le but surtout de ne pas séparer en plusieurs fragments cette intéressante opération, qui est aujourd'hui très généralisée (Marseille, Pise, Przibram, Espagne, Angleterre, etc.) : elle n'a du reste heureusement point de contrefacteurs, comme la cristallisation mécanique, et elle est reconnue pour incontestablement française.

TROISIÈME SECTION.

§ I. ZINGAGE. — THÉORIE ET FAITS. — § II. DOSES DE ZINC. — § III. ACTION DU ZINC. — § IV. LIQUATION. — § V. CRASSES RICHES. DIVISION EN DEUX CLASSES DE PROCÉDÉS : CEUX QUI RÉVIVIFIENT LE ZINC ET CEUX QUI LE PERDENT. — § VI. APPENDICE. MÉTHODE A LA SOUDE, ÉLECTROLYTIQUE, ETC., MIXTE

§ I. ZINGAGE. — THÉORIE ET FAITS.

342. La propriété du zinc d'enlever l'argent au plomb argentifère fondu, découverte par Karsten, est, parmi ses diverses propriétés, celle qui est surtout mise en eu dans l'opération du zingage qui va nous occuper (57).

343. On peut, pour l'incorporation, employer plusieurs moyens :

1. Pour les écrivains anglais et allemands, il est bien rare que les idées françaises ne soient pas anglaises ou allemandes, même avant leur naissance.

1° Fondre le plomb et plonger le zinc au fond de la chaudière : — soit en maintenant la plaque avec l'outil dans le fond du bain, — ce qui exige une certaine habileté, car la différence des poids spécifiques donne lieu à une résistance assez grande ; — soit en le plaçant dans une boîte plongeante au fond de la chaudière : c'est la méthode par *immersion*.

2° On peut, au lieu de cela, fondre d'abord le zinc dans la chaudière et y faire couler le plomb fondu à part et divisé en filets minces, à l'aide d'un tamis placé au-dessus du bain. On a généralement renoncé à ce dernier moyen, appelé : méthode par *imbibition*, parce que le zinc et surtout le plomb divisés fournissent de grandes quantités d'écumes et d'oxydes : la désargentation se ferait toutefois plus facilement et plus nettement par cette dernière méthode, sans cet inconvénient : c'est la méthode qu'a employée Karsten, l'inventeur du zingage.

3° Enfin, on peut faire fondre les saumons de zinc sur le plomb et brasser ensuite, à l'aide d'écumoires, la masse avec l'alliage flottant à la partie supérieure du bain ; cette méthode, que nous appellerons de *flottaison* ou *flottage*, réussit, mais il faut plus de temps; il semble que, dans cette manière d'opérer, les molécules d'argent, réparties dans la masse du plomb, viennent rechercher le zinc ; la réaction se fait lentement, mais certainement.

344. L'usage de la boîte, par immersion, paraît préférable à la pratique de faire



Fig. 89

nager les plaques de zinc. Cette boîte peut se réduire à une simple feuille de tôle forte, percée de trous, pliée à la façon de la reliure d'un livre (c'est le nom que

lui donnent du reste les ouvriers), de manière à pouvoir loger à son intérieur 4 à 6 plaques ordinaires de zinc à la fois (fig. 89).

Dans la figure, Z, Z, Z représentent les plaques de zinc, ayant $0^m,05$ environ d'épaisseur, $0^m,16$ à $0^m,20$ de largeur et $0^m,30$ de longueur.

Une forte tige permet de manier la boîte : cette tige percée d'un trou central se fixe par une goupille à une traverse en fer ou barre transversale qui lui sert de support ou de base; cette dernière se place horizontalement à la hauteur de la chaudière, sur laquelle elle est vissée latéralement (fig. 90).

Fig. 90.

p est la charnière; *m* est un demi-anneau que pénètre le piton percé *n*, dans le trou duquel se loge la goupille *o*; *q* est la vis de pression, dont *r* est la tête, terminée en manivelle.

La boîte touche au fond du bain, par le centre, de sorte qu'elle se trouve assujettie dans l'axe et au plus près du foyer : l'ouvrier n'a point à s'en occuper tout le temps que durent la fusion et l'incorporation.

La suppression de l'agitateur, pour remuer le bain de la chaudière, pendant l'ascension du zinc fondu, paraît également devoir être recommandée, parce que l'agitation donne des écumes plus abondantes et qu'avec l'agitateur, lorsqu'on suit la méthode des refroidissements dont il sera question ci-après, on n'avance la désargentation ni comme rapidité, ni comme économie de réactif.

345. Si l'on examine le bain de plomb, durant la fusion et l'incorporation du réactif zinc, on remarque que la chaleur fait voyager les globules de zinc, qui remontent en vertu de leur moindre poids spécifique, en un mouvement giratoire et dans toutes les directions. Il ne serait nullement surprenant que l'argent et le zinc, obéissant à une attraction élective spéciale, dans un milieu chauffé à 411°, se cherchent et s'unissent : cette attraction pourrait bien être du magnétisme thermique, c'est-à-dire ne s'exerçant qu'à une température donnée et variant avec les matières en présence.

346. Examinons maintenant deux ordres de phénomènes, savoir : la répartition du zinc et celle de l'argent, dans les diverses couches du bain et dans les diverses phases du travail.

Considérons (fig. 91) une chaudière dans laquelle s'est faite l'opération du zingage. Après un repos suffisant, voici quelle est la loi de distribution du zinc dans la masse, d'après Karsten : la croûte *a* de zinc argentifère solide tient en plomb : 2 pour 100 ; elle est donc à 98 pour 100 de zinc.

La zone plombeuse *x*, à $0^m,42$ en contre-bas de la croûte, tient 8,6 pour 100 de zinc ; la zone plombeuse *y*, à $0^m,45$ en contre-bas de la croûte, tient 2,5 pour 100

de zinc ; le reste, soit la zone z, tient 0,75 pour 100 de zinc. M. J. Percy indique que le chiffre de 0,25 pour 100 de zinc, comme teneur de la masse générale du

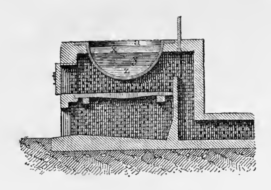


Fig. 91.

plomb zingueux inférieur pauvre, est plus près de la vérité. La proportion de zinc retenue par les plombs appauvris est constante ; d'après nos propres expériences, elle est parfaitement d'accord avec le chiffre de Karsten, c'est-à-dire de 0,75 pour 100.

Lorsqu'on introduit dans la chaudière des quantités successives de zinc, on constate que la désargentation n'a pas lieu proportionnellement à ces quantités. M. J. Percy fait à ce sujet cette remarque : c'est « qu'il n'y a pas de raison à assigner « à ce manque de proportionnalité entre la dépense en zinc et la teneur en argent. » La proportionnalité existe cependant et même très nette; mais seulement à partir d'une teneur en zinc donnée dans le plomb qu'on désargente. Le zinc n'enlève point l'argent au plomb *pur*, mais au plomb *allié à une proportion donnée de zinc*, qui est une constante minima et indispensable pour que la séparation ait lieu : cette constante est 0,75 pour des plombs très purs et peut aller à 1,04, quand ils sont très impurs (antimoine, cuivre, etc., s'élevant au delà de 2 °/₀).

Ce fait, établi par nous, il y a longtemps, est en général négligé dans l'estimation qu'on fait des doses de zinc à fournir au plomb, pour le désargenter.

§ II. — DOSES DE ZINC.

347. Cette question : « Quelle est la dose nécessaire de zinc, pour désargenter un plomb d'une teneur d'argent donnée? » est très controversée.

Si le zinc n'enlève pas l'argent au plomb pur, mais au plomb déjà allié à près de 1 pour 100 de zinc ; s'il faut, en un mot, que le plomb soit dénaturé, pour que la désargentation ait lieu, il est clair qu'il y a lieu, avant toutes choses, de sacrifier stérilement près de 1 pour 100 de zinc, afin que l'alliage zinco-plombeux argentifère soit en état de céder son argent au réactif.

La formule de dépense en zinc, donnée comme de nous et citée par M. Grüner dans les *Notes additionnelles* au *Mémoire sur l'état actuel de la Métallurgie du plomb*, a été choisie par lui, dans diverses études que nous lui avions soumises ; elle n'est

exacte que pour certains cas spéciaux, et insuffisamment exacte comme formule générale[1]: les coefficients indiqués ne s'appliquaient qu'à des cas assez particuliers.

La formule générale que nous adoptons est celle-ci : $Z = 10^{kg},59 + 0,035T$ (α) ;

C'est ainsi que nous l'avons rectifiée, plus tard, aussitôt que l'occasion s'est offerte[2]. Z est le nombre de kilog. de zinc à employer par tonne de plomb argentifère « *non zingueux* » à traiter ; et $10^{kg},39$ une constante, qui se supprime ou se diminue, suivant que le plomb contient déjà environ 1 pour 100 de zinc ou une fraction de ce 1 pour 100, soit que cette teneur préalable se soit constituée par l'introduction de zinc ou produits zingueux d'opérations précédentes (comme cela est le cas avec les plombs de liquation ou de ressuage dont il sera question plus loin), soit pour toute autre cause. T est la teneur en grammes d'argent par 100^{kg}. Si l'on prend les teneurs en kilogrammes à la tonne, il faudra prendre comme coefficient : 0,35, au lieu de 0,035.

Par suite de ce qui vient d'être indiqué, la dépense en zinc préalable, pour constituer l'alliage de 0,75 à 1 pour 100, pour la réussite de la désargentation, est une dépense forcée, mais qu'on peut amoindrir, en ne négligeant pas de faire rentrer aux chaudières à désargenter les plombs liquatés ou ressués et en général toutes les matières zingueuses métalliques, telles que, par exemple, les crasses ou écumes qui résultent de l'affinage par *l'insufflation à l'air comprimé* pour plomb marchand, dans la première période du second raffinage, ainsi qu'il sera dit ci-après. La constante $10^{k},39$ sera, dans ce cas, notablement diminuée et ce de toute la quantité préexistante dans le bain.

548. La formule que nous venons de donner ci-dessus est assez différente de celle que l'on pourrait créer, par interpolation, avec les types donnés par M. Illing d'Andreasberg (Hartz) et cités par M. Grüner (page 15 du *Mémoire sur l'État actuel*, etc.) : ils sont, croyons-nous, supérieurs à la réalité, ce qui sans doute provient de ce que dans les usines de l'Eiffel, où M. Illing a opéré, on n'a point tenu compte du zinc revenu au bain à désargenter par suite des retours d'opération, et qui diminue d'autant la dépense. Comme de plus on n'a point employé la boîte plongeante de zingage, qui agit plus énergiquement et plus économiquement que le battage à l'écumoire ou *flottage*, il peut y avoir encore là une cause de désaccord.

La formule Illing est la suivante[3] :

Plomb tenant par T. Argent : grammes.	Zinc par T:
250	1 ¼ %
500	1 ⅓
1000	1 ⅓
1500	1 ⅔
3000	2
4000	2

1. $Z = 10 + 0,19\,T$; (Z = kilog. de zinc et T teneur en argent par tonne à traiter).
2. Mémoire sur la désargentation par le zinc et le mercure.
3. *Berg. und Huttenm. Zeitung*, 1868, p. 186, 312.

A l'usine de Lautenthal, le zinc, d'après M. Illing, est donné en 3 doses. Le total s'élève aux chiffres de la seconde colonne :

TENEUR EN ARGENT PAR T.	ZINC PAR T.	DIFFÉRENCE avec les chiffres précédents du même auteur.
grammes	kilogrammes.	kilogrammes.
100	7,50 à 10	»
200	10 » 12,50	»
300	12,50 15	»
400	10 20	»
500	20 25	6,70 à 11,70
1000	30 35	15 » 20 »

549. Voici les chiffres que donne notre formule (α), pour les teneurs indiquées par M. Illing

$$\text{Formule } (\alpha): Z = 10^{k},39 + 0,035\,T$$

$T = 25^{gr}$ aux 100^{kg}	$Z = 11^{kg},26$	M. Illing indique :	$12^{kg},50$	Diff^{ce} + 1,24
50	12, 14		13, 30	+ 1,16
100	13, 89		15, 00	+ 1,11
150	15, 64		16, 70	+ 1,06
300	20, 89		20	— 0,89
400	25, 39		20	— 5,39

En construisant une courbe, dont les abscisses seraient les teneurs et les ordonnées les kilogrammes de zinc, d'après les chiffres de M. Illing, on établirait la formule :

$$Z = 11,66 + 0,0325\,T \quad (\beta).$$

Cette formule donne, pour les teneurs :

$$T = 250^{gr};\ 500^{gr};\ 1000^{gr};\ 1500^{gr};\ 3000^{gr};\ 4000^{gr} \text{ à la tonne.}$$

$$Z = 12^{kg},47;\ 13^{kg},28;\ 16^{kg},03;\ 21^{kg},41;\ 24^{kg},66.$$

Les différences entre la formule β que nous donnons et les chiffres réels sont presque insignifiantes :

$$-0,05;\ -0,02;\ +0,09;\ -0,17;\ +1,41;\ -0,27.$$

Le lecteur peut donc choisir entre notre formule (α) et la formule (β) de M. Illing.

Remarquons cependant que la dépense n'a jamais été moindre de 22^{kg} par tonne pour les plombs de $3^{kg},500$. qui sont les plombs courants de certaines fonderies de *Sierra-Almagrera*. Si l'on réfléchit qu'ils sont cuivreux, que le cuivre s'en va incomplètement au raffinage ou épuration préalable, la dépense qu'indique M. Illing est certainement trop faible pour les plombs espagnols de 3000 à 4000^{gr} à la tonne.

1. *Berg und Huttenm, Zeitung*, 1867, p. 412, 1868, p. 311.

Un lot de 335t,09 contenant 31649onces,30 espagnoles d'argent, soit 909kg,910, c'est-à-dire tenant 2k,562 à la tonne, a exigé : 6687kg,50 de zinc. La dépense a donc été de 18kg,33 par T. La formule $Z = 10,39 + 0,035\,T$ donne 19kg,35. C'est donc une dépense en moins de 0kg,52 par tonne. Un autre lot de 110t,025, contenant 174onces,80 d'argent, c'est-à-dire 1kg,505, à la tonne, a exigé : 1868kg de zinc, soit 16kg,10 par tonne. La formule donne 15k,64, c'est-à-dire une différence en *plus* de 0,46 : le zinc était, il est vrai, de seconde qualité. Il est certain que l'*impureté relative du zinc*, surtout quand c'est l'*étain* qui est présent, crée des surcroits de dépense en zinc inutiles et des difficultés sérieuses dans le traitement ultérieur des crasses riches.

Enfin un troisième lot de 378t de plomb contenant 1557kg,39 d'argent fin, soit 4kg,120 à la tonne, a exigé 9477kg,50 de zinc, soit : 25kg,08 par tonne; la formule donne : 24kg,81 ; la différence est de 0kg,27 en sus : ce lot était très antimonieux et fort cuivreux.

On ne doit point demander plus de correction à une formule, qui n'a d'autre but, du reste, que de fixer à peu près *à priori* la dose de zinc à donner ; la vérification doit toujours être pratiquée forcément par le chimiste de l'usine, dans chaque application spéciale et à chaque chaudière en voie de désargentation.

Les chiffres de M. Illing ont été confirmés à l'usine de Clausthal ; on a trouvé là qu'en effet, pour des plombs à 1250 grammes à la tonne, la dose de 1 1/2 pour 100 de zinc ne suffisait pas, tandis que celle de 1 2/5 pour 100 de zinc désargentait complètement. Dans le premier cas, le plomb zingueux était encore à 10 grammes, tandis qu'il est descendu à 5 grammes par tonne, dans le second cas.

350. La formule Flach est la suivante :

Plomb tenant par T. Argent : grammes.	Zinc par T.
1000	$1\ ^1/_{12}$ %
1500	$1\ ^1/_4$
3000	$1\ ^1/_2$
5000	$1\ ^1/_8$
9000	2

351. M. A. Parkes, dans son brevet n° 2, indique les proportions suivantes :
Pour du Pb à 14 onces par T = 435gr, il faut : 22lb,4 = 10kg,15 de zinc métallique ;

21°	= 653gr	33, 6 = 15, 22
28°	= 870gr	44, 8 = 20, 30

Dans les expériences faites sur le procédé Parkes, à l'usine de MM. Sims, Williams, Nevil et Co, à Llanely, en 1859, et qui n'ont pas abouti alors à une marche régulière et industrielle, la règle du travail au zinc, d'après le Dr J. Percy, était 1lb 3/4 de zinc, pour 1 once troy d'argent, — ce qui équivaut à 800gr de zinc pour 31gr,10 d'argent, soit 20kg,7 pour 1kg d'argent contenu.

352. En Amérique (Saint-Louis Smelting and Refining Works), à Cheltenham, les doses en usage sont les suivantes :

Comme le plomb est très cuivreux, on donne une première dose de zinc de 25 à 70 kg, qui est une constante destinée à éliminer le cuivre.

La seconde dose est donnée, suivant la teneur en argent du plomb, comme suit [1] :

TENEUR		ZINC	
ONCES D'ARGENT PAR T.	GRAMMES PAR T.	LIVRES PAR T.	KILOGRAMMES PAR T.
De 30 à 100	960 à 3,200	35	15,855
100 150	3,200 4,800	40	18,122
150 200	4,800 6,400	45	20,38
250 300	8,000 9,600	50	22,65
300 400	9,600 12,800	55	24,91
400 et au-dessus	12,800 et au-dessus.	60	27,18

Le maximum employé est de 600 livres (27kg,22).

La troisième dose se donne d'après la teneur que conserve le plomb, après avoir reçu les deux précédentes :

TENEUR		ZINC	
ONCES D'ARGENT PAR T. de plomb zingueux incomplètement désargenté.	GRAMMES PAR T.	LIVRES PAR T.	KILOGRAMMES PAR T.
de 5 à 15	160 à 480	10	4,53
15 30	480 960	15	6,80
30 50	970 1,600	20	9,06
50 70	1,600 2,240	25	11,25
70 100	2,240 3,200	30	13,50

Telles sont, en résumé, les diverses pratiques en cours, pour le zingage.

§ III. — ACTION DU ZINC.

355. — Le zingage proprement dit, comme opération industrielle, se fait par les trois moyens indiqués (343) : l'immersion, l'imbibition et le flottage.

Le batteur ou agitateur mécanique avec immersion de la boîte contenant le zinc est représenté ci-après, fig. 92.

F est la manivelle d'un axe horizontal qui, à l'aide d'un pignon, donne le mouvement circulaire à l'arbre vertical B, dans la chaudière A ; C est le panier ou la boîte à zinc, qui plonge dans le bain : l'axe horizontal peut se transporter, d'une chaudière à l'autre, sur un système de rails parallèles. G est le foyer, H le cendrier,

1. 1 once = 0kg,032 ; 1 livre = 0kg,4536.

K le massif de la chaudière, L l'escalier du chauffeur, E un tuyau adducteur de la vapeur d'eau, destinée à raffiner le plomb désargenté, retenant encore du zinc.

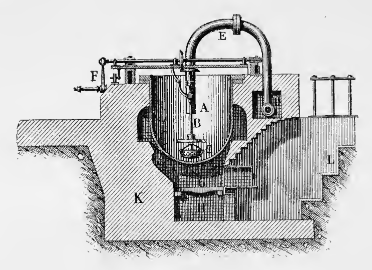


Fig. 92.

C'est l'appareil de la chaudière Cordurié. Cet outil a été employé, en Espagne, dès 1856 (10 ans auparavant); à cause des écumes trop abondantes, il a fallu renoncer à l'agitateur, qui a été remplacé par l'outil représenté plus haut (fig. 89).

Le travail par imbibition est aujourd'hui à peu près partout abandonné.

Le travail par flottage est assez répandu; il exige une assez grande élévation de température, puisque le zinc doit fondre à la surface du bain, à près d'un mètre du foyer.

354. — Les manipulations du zingage se font de diverses manières. Depuis longtemps cependant on a adopté le système de charger le zinc en 3 ou 4 étapes, par doses déterminées de réactif, suivies chacune d'elles d'un refroidissement de la chaudière, pendant 2, 3, et même 4 heures, suivant leur capacité, jusqu'à ce que le travail d'ascension lente du zinc, dans la masse de plomb zingueux, soit faite et que la disposition en couches, superposées par ordre de densité croissante de haut en bas, soit bien terminée ; — ce qui s'active par un refroidissement de toute la masse, en jetant bas le feu. Lorsque la croûte supérieure de zinc est figée sur 2 à 3 centimètres d'épaisseur, on réchauffe de nouveau le bain progressivement et l'on écume cette croûte, qui constitue une première portion des crasses riches.

Pour fixer les idées du lecteur sur les diverses manipulations du zingage, nous choisissons comme exemple la méthode d'Alexandre Parkes, qui a été appliquée la première industriellement pour désargenter par le zinc, quoique inventée, mais non exploitée tout d'abord par Karsten. Nous donnerons ici la description du travail par le système Parkes, telle que M. Norman Cookson l'a publiée comme pratique courante

de l'usine de MM. Locke et Blackett à Newcastle, dans un article qui fait suite à une description, que nous donnerons également plus loin, du procédé Luce et Rozan ; le tout est traduit du journal anglais « *Iron* ».

Des détails complémentaires du procédé Parkes seront donnés dans la Deuxième Partie : nous n'avons pas voulu, afin de laisser le texte de l'auteur intact, scinder ce qui se rapporte au travail des crasses riches et qui en réalité serait à sa vraie place seulement dans cette Deuxième Partie ; mais, de la sorte le lecteur aura déjà une idée d'ensemble sur la plus ancienne des méthodes de désargentation par le zinc en usage et encore actuellement en plein fonctionnement.

555. — « Le procédé de désargentation par le zinc », dit M. Cookson, « est employé dans l'usine de MM. Locke et Blackett et C°, à Newcastle. »

« Il repose sur l'affinité du zinc pour l'argent. Pour désargenter un plomb d'une richesse égale à 50 onces d'argent, par exemple ($1^{kg},550$ à la T.), on introduit $1\frac{1}{2}$ % de zinc du plomb dans la chaudière, soit, pour 10 T. de plomb d'œuvre, 150 kilogrammes. »

« On opère comme suit : une chaudière de 15 tonnes de plomb d'œuvre est mise en fusion à une température beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour les systèmes Pattinson et Luce Rozan : quand ce degré de chaleur est atteint[1], on ajoute la moitié du zinc nécessaire à toute la charge ; on le laisse fondre, en remuant constamment le bain pour obtenir un bon mélange des métaux. On laisse alors refroidir et on voit le zinc s'élever peu à peu à la surface, après s'être incorporé une grande portion d'argent. A mesure du refroidissement, il se forme à la surface une croûte de zinc qu'on brise, pour en enlever les morceaux soigneusement avec une écumoire, afin d'entraîner le moins de plomb possible : ces morceaux ou crasses sont reçus dans un chaudron situé auprès. Lorsque toute la croûte froide est ainsi retirée, on réchauffe de nouveau le bain, jusqu'à la température ci-dessus indiquée pour la première charge de zinc, et on ajoute le 1/4 du zinc total de la même façon. »

« On fait, après refroidissement, un second écumage des croûtes de zinc obtenues. On répète une troisième opération semblable sur le reste du zinc (dernier 1/4), et si tout a été exécuté avec soin, on trouvera le plomb entièrement désargenté, mais retenant du zinc, lequel reste dans le plomb appauvri[2] ».

« Les croûtes de zinc riches en argent se nettoient le plus possible de plomb, en les faisant liquater dans un chaudron ; après, on les charge dans un creuset fermé, d'où l'on élimine le zinc par distillation et l'on en retrouve environ 50 à 60 %. Le plomb qui reste est très riche et est coupellé comme à l'ordinaire.

Ce procédé se recommande par son coût modique d'installation, la petite main-d'œuvre qu'il exige et la grande rapidité avec laquelle le plomb peut être raffiné. Le stock de plomb nécessaire est également modique, en comparaison de celui qu'exigent les systèmes Pattinson et Luce et Rozan. »

1. Température de la fusion du zinc : 412 degrés ; la fusion du plomb s'opère à 335°, c'est-à-dire 77° de moins.

2. Il y a là erreur : cela était vrai jadis pour l'usine de Llanely (Cornwall) ; aujourd'hui, dans l'usine de MM. Locke et Blackett, comme à Llanely, on sépare le zinc, en soumettant le plomb, à une température élevée, à l'oxydation et au *poling* ou perchage au bois, dans un four d'affinage

« En opposition avec ces avantages, il y a cependant ce grand inconvénient : on perd de 40 à 50 % de zinc », etc. (*The Iron*, N°s 445 et 450, 1881.)

La distillation des crasses riches pour zinc : telle est, soit dit en passant, la caractéristique de ce procédé, qui est l'ancienne invention de Karsten légèrement modifiée et qu'exécuta, dès l'année 1842, à l'état d'essais primordiaux, à Tarnowitz, M. Lange, sous la direction de l'inventeur [1].

356. En constituant par cette incorporation du zinc : 1° un alliage ternaire d'argent (crasses ou croûtes ou écumes riches) très chargé de zinc (26 %), et 2° un alliage de plomb et zinc (plombs appauvris à une teneur négligeable d'argent et où le zinc ne figure plus que pour 0,75 à 1 % [2]), il convient de se demander si les deux métaux ne s'allient pas en toutes proportions.

Le maximum de plomb contenu dans les lingots de zinc est de :

1,22 % d'après M. Mathiesen,
2,50 % — M. Karsten,
2,00 % — M. Lange.

Le maximum de zinc retenu par le plomb est de :

1,62 % d'après M. Mathiesen,
1,50 % — M. Richter,
1,00 % — M. Lange.

D'après Bruno Kerl, en fondant ensemble des proportions quelconques de zinc et de plomb, le zinc ne retient pas plus de 1,2 à 2,5 % de plomb, chiffres ci-dessus du maximum en plomb, et le plomb ne retient pas plus de 1 à 1,79 % de zinc, chiffres ci-dessus du maximum en zinc.

Or, dans les chaudières de désargentation, il n'est pas douteux que les crasses riches ne tiennent en zinc près des 3/4 du poids en plomb, et remarquons que cet alliage ternaire, qui est à près de 26 % de zinc, est très fixe, puisqu'il résiste à la chaleur rouge clair, c'est-à-dire qu'il se maintient jusqu'au moment de l'oxydation et de la combustion du zinc. Il n'est pas douteux non plus que, dans les plombs de ressuage ou liquation, provenant de plombs bruts riches, c'est-à-dire pour lesquels la dépense en zinc, à cause de la teneur en argent, est forte, le zinc ne dépasse 1,50 % et qu'au-dessous de cette proportion tous les mélanges *ad libitum* des deux métaux coexistent dans le bain soumis au travail. Les chiffres ci-dessus des divers savants et ingénieurs cités ne paraissent donc pas correspondre très exactement à tous les faits de l'observation : cela tient sans doute à la présence de l'argent et des autres impuretés du plomb industriel fort différent du plomb pur employé dans les essais : il y a alors en jeu probablement outre la chaleur une action complexe des divers métaux les uns sur les autres.

A cause de la composition fixe des crasses riches, que nous donnerons ci-après, de la constance de composition des plombs zingueux appauvris, ainsi que de ceux

1. M. J. Percy, dans son *Traité de Métallurgie*, nous semble oublier tout à fait Karsten et rapporter tout le mérite de l'invention à M. Alexandre Parkes : Karsten, les mains liées par la question financière, n'a pu donner que plus tard le développement voulu à son ingénieux système.
2. Suivant M. J. Percy : 0,21 pour 100; suivant d'autres : 0,50 pour 100.

de ressuage ou de liquation, dont nous allons nous occuper tout à l'heure, il faut bien admettre plusieurs sortes d'alliages, à proportions variables, mais déterminées, des deux métaux et distincts des types ci-dessus indiqués.

357. L'action du zinc sur l'argent est fort nette. Dans le tableau ci-après, nous comparons les résultats de l'appauvrissement en argent de l'usine de Schliessmaar à ceux obtenus, pour une dose totale de zinc égale ($1^2/_5$ %), dans l'usine de Clausthal (Hartz), sur des plombs à 1250 grammes à la tonne, c'est-à-dire moitié moins riches.

	SCHLIESSMAAR			CLAUSTHAL		
	APPAUVRISSEMENT	TENEUR par tonne	QUANTITÉ d'Ag enlevée pour 100	APPAUVRISSEMENT	TENEUR par tonne	QUANTITÉ d'Ag enlevée pour 100
Teneur du plomb d'origine en argent. .	100	2830	»	100	1250	»
Après la 1re dose de zinc et le 1er écumage	26 %	210	74 %	20 %	250	80 %
Après la 2e dose de zinc et le 2e écumage	17 %	50	83 %	3,36	42	96,6
Après la 3e dose de zinc et le 3e écumage (plomb pauvre) . .	2,18 %	6,2	98 %	0,4	5	99,6

L'argent à Clausthal, de 1250gr à la T. de plomb brut d'origine, est descendu successivement à : 250,42 et 5 grammes ; c'est-à-dire que le zinc a enlevé du premier coup : 1000gr (80 %), puis 208gr (16,6 %), puis 37gr (3 %), en tout 99,6 % : les trois nombres entre parenthèses sont entre eux comme 26, 5, 1 ; et, en chiffres ronds approximatifs, comme : 5^2, 5, 1.

Cette relation devient $\frac{2^4}{5}$, $\frac{2}{5}$, 1, dans le cas de Schliessmaar.

L'argent de 2kg,830 de teneur à la T. de plomb brut reste, après l'enlèvement d'une première portion de crasses riches, à une teneur inférieure de 210 grammes par tonne; après un second enlèvement de crasses riches, la teneur descend à 50 grammes, et, après le troisième et dernier, à 6gr,2.

La dose totale de zinc était d'ailleurs de $1^2/_5$ % du poids du plomb, d'après l'échelle de M. Illing, citée plus haut; le plomb sur lequel on a opéré était le plomb courant de l'usine de Schliessmaar, près Call (Eiffel).

358. Dans les expériences faites par M. Illing, sur la désargentation méthodique par le zinc, consistant à faire l'introduction du zinc en 3 doses, après un refroidissement et un écumage consécutif, voici les modifications obtenues dans les proportions des métaux contenus.

COMPOSITION DU PLOMB BRUT D'ORIGINE		COMPOSITION DU BAIN DE PLOMB APRÈS CHAQUE ADDITION DE ZINC ET REFROIDISSEMENT 1re addition, écumage et 1er refroidissement	2e addition, écumage et 2e refroidissement	3e addition, écumage et 3e refroidissement
	gr.	gr.	gr.	gr.
Argent.	283	210	50	6,2
Antimoine . . .	550	340	480	460 »
Cuivre.	1610	1030	70	70 »
Fer.	50	60	30	40 »
Zinc.	60	2270	5410	7770 »

Ce qui peut se mettre sous la forme suivante, indiquant l'appauvrissement :

	ANTIMOINE (Sb) — Par T.	CUIVRE (Cu) — Par T.	FER (Fe) — Par T.	ZINC (Zn) — Par T.	ARGENT (Ag) — Par T.	APPAUVRISSEMENT — Proportions
1°/ Avant le zingage. Plomb brut d'origine	gr. 550	gr. 1610	gr. 50	gr. 60	gr. 283	100
2°/ Après la 1re dose de zinc et le 1er écumage. . .	340	1030	60	2270	210	26
3°/ Après la 2e dose de zinc et le 2e écumage . . .	480[1]	70	30	5410	50	17
4°/ Après la 3e dose de zinc et le 3e écumage (plomb pauvre).	460	80	40	7770	6,2	2,17

1. Les teneurs croissent — ce qui à première vue paraît inexplicable — parce qu'elles sont rapportées au bain de plomb qui reste (lequel diminue à chaque écumage) et non au plomb brut d'origine.

559. De ce tableau, il résulte : 1° qu'une petite partie de l'antimoine a été enlevée dans le premier écumage, mais qu'il en reste dans le plomb appauvri ; 2° que la teneur du cuivre a diminué notablement (98 pour 100) et s'est concentré dans le premier écumage, mais il en reste encore dans le plomb appauvri ; 3° que le fer a diminué et a dû passer en partie dans les crasses riches; 4° enfin que le zinc s'est élevé de la teneur infime et primordiale de 60 grammes à 7kg,77 par tonne (0,77 pour 100, ce qui est une partie de la constante, très voisine de 0,75 pour 100, admise par nous comme teneur du plomb zingueux appauvri).

Ceci établit tout d'abord que les crasses riches ne sont pas un simple alliage ternaire, dans le sens exact du mot : elles contiennent, outre les trois métaux fondamentaux, comme on le voit, du cuivre, de l'antimoine et du fer, qui ne laissent pas que de compliquer leur traitement ultérieur.

M. Bruno Kerl indique que les plombs très impurs, ne pouvant pas facilement se désargenter par le zinc, les usines de Rothenbachhutte, du Bas Hartz et Andreasberg ont dû, pour cette raison, renoncer au procédé du zinc et retourner au pattinsonage, qu'elles n'avaient du reste jamais abandonné complètement. Il y a quelque raison de croire qu'un peu de routine existante a fait fermer les portes au progrès à cette époque, puisque depuis, on en est revenu au zingage ; à Stolberg, d'autre

part, on a pu avec le zinc désargenter des plombs très impurs, que le pattinsonnage ne réussissait pas à rendre marchands.

360. La limite de l'enlèvement de l'argent au plomb par le zinc paraît être 2gr à la tonne; arrivé à ce point d'appauvrissement, le plomb ne lâche plus d'argent. Cette expérience se fait en mélangeant et fondant ensemble, en diverses proportions croissantes, du zinc et du plomb argentifère à 2gr à la tonne.

361. Le zinc, comme on voit, n'extrait pas que l'argent des plombs bruts; il en extrait encore d'autres impuretés : 1° le cuivre, 2° l'or, et 3° l'argent, dans cet ordre, d'après M. J. Percy, suivant les expériences faites à Lautenthal ; 1° l'or, 2° le cuivre, 3° l'argent, dans cet ordre, d'après M. Grüner, suivant les expériences faites à Braubach; enfin, il élimine aussi l'antimoine et le fer.

D'après nos expériences personnelles, le cuivre est loin d'être complètement séparé par le zinc — du moins avec les doses nécessaires pour la désargentation, — aussitôt qu'il domine un peu, tandis que l'argent et l'or le sont rapidement; c'est probablement là une question de proportion ou de quantité relative.

Toutefois la séparation du cuivre dans le plomb par le zinc, opération destinée à remplacer la liquation allemande des cuivres, telle qu'elle était jadis exécutée à la célèbre usine de Grünthal, a été effectuée, paraît-il, avec succès en Angleterre, par M. Backer, en 1868 (Voir *Métallurgie du Cuivre*) : mais les doses de zinc nécessaires sont bien plus considérables que celles indiquées pour la désargentation.

M. Bruno Kerl pense que l'antimoine et le bismuth résistent au zinc : les analyses données ci-dessus prouvent cependant que le premier métal disparaît partiellement. Les analyses que nous donnerons ci-après : des crasses riches, en regard du plomb d'origine, pour l'usine de Mechernich (371) et du plomb liquaté de Schliessmaar (369), achèveront de démontrer le passage du cuivre, de l'antimoine et du fer, du plomb brut dans les crasses riches, avec le zinc.

M. Bruno Kerl cite d'ailleurs lui-même un exemple probant de l'action du zinc sur l'antimoine. Un plomb, contenant 5 °/₀ d'antimoine, ainsi que des proportions considérables de cuivre, bismuth et arsenic, sans raffinage préalable, a donné lieu à une dépense de 2,87 °/₀ de zinc, en fournissant 43 °/₀ de plomb marchand; le même plomb, raffiné, n'a exigé que 1,75 °/₀ de zinc et a donné 72 °/₀ de plomb marchand.

La présence de l'arsenic et de l'antimoine dans le réactif zinc doit en tout cas être soigneusement évitée.

L'arsenic du plomb d'origine se rencontre rarement dans les crasses zingueuses : on le retrouve, au contraire, dans les plombs marchands affinés, même après avoir employé les moyens les plus énergiques (réactifs oxydants, insufflation): il n'est pas douteux que l'antimoine cède beaucoup plus facilement que l'arsenic à l'action du zinc.

§ IV. LIQUATION.

362. Les crasses riches ne sont pas soumises au travail spécial, pour l'extraction de l'argent, dans l'état où on les retire de la chaudière avec l'écumoire; elles

subissent l'opération du ressuage ou liquation. L'affinage définitif des plombs zingueux dont ces crasses procèdent, pour plombs marchands, est également une opération complémentaire du zingage.

Le ressuage ou liquation dans toutes les usines se réduit à une élimination, à une température au-dessous de la fusion du zinc, du plomb en excès qui s'est uni aux croûtes ou crasses riches. Le raffinage, au contraire, varie beaucoup d'une usine à l'autre, suivant le procédé employé : nous ne décrirons donc ici que la liquation, en renvoyant les diverses descriptions du premier et second raffinage à la Deuxième Partie.

363. Le ressuage se fait, soit dans un chaudron, comme l'indique M. Cookson, soit dans une chaudière, avec ou sans filtre de tôle perforée; soit encore dans une cornue chauffée à basse température, comme M. Parkes; soit à l'air, sur des plaques de fer, soit enfin dans un vase en tôle fermé et chauffé dans un bain de plomb.

364. L'opération de liquation au chaudron ou à la chaudière sans filtre suit immédiatement le zingage et se fait simultanément par les mêmes ouvriers. Les crasses sont chargées, et le plomb, en se fondant sous l'action de la chaleur, vient occuper la partie inférieure de la chaudière, tandis que les croûtes ou crasses riches, chargées de zinc et d'argent, flottent et surnagent. Un excès de chaleur, dépassant quelque peu le point de fusion du zinc, fait fondre l'alliage ternaire et enlève alors une partie de l'argent concentré dans les croûtes; cet argent s'incorpore inutilement dans le plomb sous-jacent zingueux. On donne à ce dernier le nom de plomb zingueux *liquaté* ou *ressué*.

On se sert ordinairement d'une chaudière ordinaire de désargentation, vide et disponible. On place quelquefois à l'intérieur un filtre en tôle percée, circulaire, du diamètre de la chaudière, au tiers de la profondeur environ, et on le maintient sur des pieds, ou bien on le fixe simplement par frottement contre les parois qui, comme elles vont en s'évasant vers le fond, le maintiennent naturellement. Les croûtes sont chargées sur cette tôle percée; sous l'action d'un feu modéré et bien réglé, le ressuage se fait à sec : les gouttes de plomb perlent à travers la masse et traversent le filtre, en gagnant le fond de la chaudière; l'opération est assez lente; les crasses, traversées par l'air chaud, s'oxydent légèrement à leur surface; les manœuvres de l'enlèvement du filtre pour lingoter le plomb liquaté, lorsque la chaudière n'a pas de canal de coulée à sa base, et celles de la remise en place de la tôle percée, ne laissent pas que d'être assez incommodes.

365. Des plaques inclinées en tôle, avec cannelures, sur lesquelles on jette les croûtes ou crasses riches, à mesure de l'écumage, sont très pratiques. A l'aide d'un petit foyer inférieur, qui maintient ces plaques au rouge sombre, la liquation ou ressuage se fait d'autant plus rapidement que la surface sur laquelle on opère est plus grande. L'ouvrier aide avec un petit ciseau ou ringard, par l'écrasement des nodules, à la marche rapide du travail; le plomb de liquation s'écoule dans une rigole placée en avant des plaques, et de là il se rend dans un chaudron ou dans une lingotière, qu'on remplace par une autre, quand elle est pleine: ce plomb

retourne à un prochain zingage. Les crasses s'oxydent assez facilement à la surface ; cela n'a aucun inconvénient, quand elles doivent être soumises à une oxydation ultérieure.

La figure 93 représente un de ces fourneaux de liquation, tels que nous les avons établis dans les usines d'Aguilas et Villaricos (Espagne).

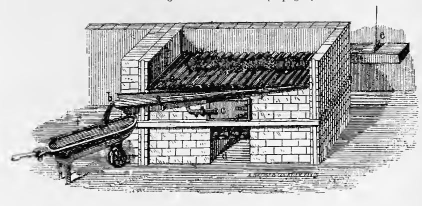


Fig. 93.

B est la plaque à cannelures ondulées ; *c* la porte du foyer ; *d* le cendrier ; *b* la rigole inclinée qui reçoit le plomb ressué recueilli dans la lingotière *f* ; *e* est le registre qui règle le tirage.

366. M. Parkes a construit un four destiné à éviter l'oxydation, nuisible à la distillation de l'alliage ternaire ou crasses riches. Il est représenté figure 94 et il consiste en une cornue *a*, où les crasses sont chargées sur une épaisseur égale aux deux tiers environ de la hauteur de la cornue ; le plomb liquaté ou ressué coule par gouttes et petits ruisseaux dans le chaudron *b* ; *g* est la grille, *h* la cheminée.

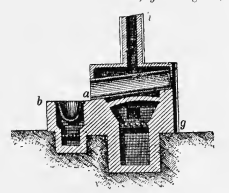


Fig. 94.

L'opération de liquation, qui consiste à éliminer non seulement tout l'excédent de plomb zingueux enlevé par l'écumoire, lors de la pêche des crasses riches ou

alliage ternaire, mais encore le plomb incorporé inutilement, ne doit point être supprimée, à moins de conditions spéciales, comme, par exemple, celles dans lesquelles se placent les usines du Hartz, qui ne veulent pas employer la voie humide pour le travail des crasses riches. Les crasses ou écumes riches devant passer à la coupelle, il est clair qu'elles doivent rester très plombeuses ; mais la coupellation s'en trouve allongée d'autant. Par la liquation, on économise d'ailleurs une assez grande quantité de zinc, qui retourne dans la désargentation d'une prochaine chaudière.

L'oxydation des crasses dans un appareil fermé, ce qui diminuerait la quantité de zinc récupérée dans le retour au travail par les plombs liquatés ; le maniement de trop grandes masses zingueuses riches, qui peuvent être condensées dans un poids minimum pour les opérations ultérieures, sont des inconvénients écartés par une bonne liquation.

367. Le ressuage était exécuté autrefois, à l'usine du Havre, au bain-marie de plomb ; il évite une dépense spéciale de combustible, ainsi que l'oxydation superficielle des crasses ; de plus, on est certain, avec ce moyen, de ne jamais dépasser le point précis du ressuage, c'est-à-dire de ne pas arriver à l'entraînement de l'argent dans les plombs zingueux de liquation, parce que la température du plomb fondu n'est pas facilement dépassée : l'opération toutefois est plus lente et exige plus de soins que celle des plaques cannelées.

Dans toute usine de désargentation, il y a toujours plusieurs chaudières de plomb en fusion qui attendent : un bain de plomb est donc toujours aisément disponible. On plonge dans une des chaudières en expectative de travail, quelle qu'elle soit, contenant du plomb fondu, une chaudière spéciale cylindrique d'un diamètre relativement restreint ($0^m,88$ à $0^m,90$) en forte tôle, garnie de roulettes à sa base, pour qu'elle puisse rouler sur les dalles de l'usine. Elle est manœuvrée par une grue ou par le crochet des chariots du chemin de fer aérien qui règne généralement au-dessus de toutes les batteries. Cette chaudière de liquation reçoit sa charge de crasses riches au-dessus d'un filtre, placé au tiers de la hauteur et qui consiste en une tôle percée de trous de 1 demi-centimètre de diamètre. Les crasses ne peuvent s'échauffer au delà de la température du plomb fondu et n'atteignent pas celle de la fusion du zinc, encore moins celle de l'alliage zinc-argent, plus réfractaire. La manœuvre de la cafetière, — nom qu'a reçu cette chaudière des ouvriers, à cause d'une grande similitude avec l'ustensile de ménage connu sous ce nom, tant par sa forme que par la disposition de son filtre et de son tuyau d'écoulement fixé à la base pour la vidange du plomb liquaté, — se réduit à l'enlever du bain-marie, à verser le plomb liquaté dans les moules sous forme de saumons, et à vider le contenu des crasses liquatées sèches et retenues au-dessus du filtre, sur une dalle ou plaque en fonte de l'usine ; cette manœuvre s'exécute, à l'aide d'un petit chariot à mouvement basculaire, qui reçoit la chaudière et la renverse à volonté (Voir fig. (95) et (96)).

S est le chariot monté sur deux roues r ; la chaudière de liquation est elle-même montée sur deux roues f, f. Le filtre est en a ; l'espace supérieur est occupé par les crasses riches ; l'espace g est occupé par le plomb liquaté qui s'écoule au dehors, par le tube $h\,h'$ en inclinant la chaudière suspendue sur le chariot ; toute

la chaudière oscille autour de l'axe *ee* qui est embrassé par une forte anse en fer *eoe*, qui s'accroche au crochet d'une grue ou du chariot du chemin de fer aérien ; *c,c* sont les deux charnières du couvercle ; *b b*, des taquets qui empêchent la chute de l'anse ; *dd*, des poignées pour guider la manœuvre de la vidange.

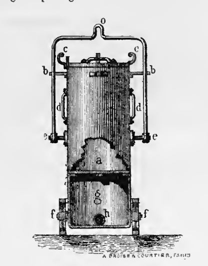


Fig. 95.

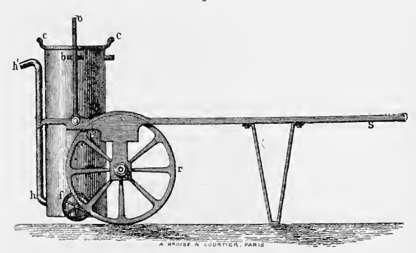


Fig. 96.

Les crasses liquatées riches se présentent en grumeaux, plus ou moins bleuâtres et très irisés, friables et de consistance butyreuse ; elles jouissent de la propriété qu'a le zinc, de 200 à 205°, de se laisser pulvériser facilement. Pendant que les crasses sont chaudes, on les écrase sur la dalle de fonte, avec le dos d'une pelle, pour les mettre en poudre plus ou moins menue.

368. Il arrive fréquemment, lorsque le plomb n'a pas été bien raffiné préalablement et qu'il contient du cuivre, que les crasses riches présentent des *nodules* ou boules extrêmement dures à broyer, lorsqu'elles sont refroidies : c'est le cuivre qui est, comme on l'a vu, enlevé partiellement par le zinc et qui donne lieu à ces nodules : dans ce cas, le plomb des crasses riches est fortement irrisé par le zinc.

Le raffinage préalable n'élimine le cuivre que partiellement, même quand il se fait à la vapeur ou à l'air comprimé ; le cuivre allié au zinc, dans les crasses riches, constitue un vrai laiton, dur, qui entrave plus tard la coupellation, et qui casse les moulins, si on adopte le broyage, au lieu de l'écrasement à la pelle indiqué. Il y a encore un autre inconvénient dans la formation de ces nodules zincocuivreux : c'est qu'il faut plus de zinc dans le bain que n'en indique la formule (α) (347), pour la désargentation du plomb argentifère non cuivreux.

369. D'après les expériences citées par M. Illing à Schliessmaar (Eiffel), sur la liquation, voici quelle est la composition du plomb liquaté :

Le plomb brut originaire tenait :				Le plomb zingueux liquaté ou ressué tenait :		
Antimoine	(Sb)	350 gr.	par tonne.	Sb :	1280 gr.	par tonne.
Cuivre	(Cu)	1610	—	Cu :	180	—
Fer	(Fe)	50	—	Fe :	50	—
Zinc	(Zn)	60	—	Zn :	9980	—
Argent	(Ag)	2850	—	Ag :	500	—

Le zinc contenu dans le plomb liquaté atteint 1 %; il a amené à ce plomb liquaté de l'antimoine enlevé, en quantité qui apparaît quadruple de la teneur primitive; le cuivre, qui a été enlevé par les crasses riches en majeure partie, comme on l'a vu (98 %), n'y figure que pour 10 % ; le fer joue un rôle assez inerte ; l'argent, enlevé par les crasses riches, cède une faible teneur au plomb liquaté, qui, dans le cas présent, est de 500 gr. par tonne.

La teneur en argent du plomb liquaté varie peu avec la richesse du plomb d'origine; elle ne dépasse pas, quand on prend les précautions indiquées plus haut, 500 à 900 grammes à la tonne; on n'a trouvé des teneurs de $1^{kg},70$ par tonne (procédé Parkes), dans l'usine de MM. Sims, Williams, Nevil et C°, que parce qu'on forçait la liquation à trop haute température.

Les rendements du travail de liquation sont généralement de 12 à 18 % en plomb liquaté. MM. Zeiller et Henry donnent le chiffre de $2^t,6$ sur 15 tonnes de plomb d'œuvre, pour l'usine de Call, près Commern (Eiffel), ce qui correspond à 17 %.

Les plombs liquatés, dans tous les procédés, retournent à une nouvelle opération de zingage.

§ V. CRASSES RICHES. DIVISION DES PROCÉDÉS AU ZINC EN DEUX CLASSES : CEUX QUI REVIVIFIENT LE ZINC ET CEUX QUI LE PERDENT.

370. On a cherché à faire servir à de nouvelles extractions d'argent les crasses riches pour les enrichir davantage. Cela est, suivant les uns (Karsten, Flach, etc.), très facile, en faisant refondre les crasses au fond d'une nouvelle chaudière préparée. D'après nos expériences personnelles, faites pour atteindre ce but désirable, on ne réussit que très peu et difficilement. Lorsque la constante du zinc a déjà été donnée, les crasses exigent une forte température pour se fondre et alors on risque fort de défaire ce qui a été fait, c'est-à-dire non seulement de ne pas augmenter la teneur en argent des crasses riches, mais d'enrichir le bain de plomb au détriment de leur teneur qui croît faiblement.

Voici cependant les chiffres de divers auteurs :

MM. Karsten et Lange indiquent que, par immersion, ils ont concentré l'argent à 25 °/₀ dans le zinc.

L'immersion, pratiquée longtemps à l'usine de Bègles, ne nous a jamais donné au delà de 4 °/₀, soit 40 kilog. à la tonne, en faisant ressuer les crasses riches trois fois ; il faut ajouter que là où ces ingénieurs employaient 5 1/5 °/₀ de zinc pour désargenter, on n'employait que 1 1/2 °/₀ ; il aurait dû, de ce fait seul, se produire un enrichissement beaucoup plus considérable encore que celui de 25 °/₀, si ce dernier chiffre était courant.

M. A. Parkes indique que l'argent se peut concentrer dans le zinc jusqu'à 400 et 500 onces par quintal de zinc : cela équivaut à 25 °/₀ et 31 °/₀.

M. Illing a pu saturer le zinc, par des désargentations répétées avec les mêmes crasses riches, à l'usine de Schliessmaar; il n'indique pas de teneur fixe.

M. Braüning, dans ses expériences, a obtenu, non pas des crasses plus riches, mais une économie de 48 °/₀ de zinc, en faisant servir les crasses riches correspondantes aux deux dernières doses de zingage d'une nouvelle désargentation. On obtient au delà de cette économie, en faisant servir, en outre, à une nouvelle opération les premières écumes zingueuses du raffinage final des plombs zingueux, expulsées à l'état métallique, par l'insufflation à l'air comprimé.

M. Wedding, en faisant ses essais au Hartz, n'a pas réussi sur ce point ; il suppose que la présence du cuivre dans les crasses a empêché celles-ci de reprendre une nouvelle portion d'argent.

M. Flach assure que des plombs, obtenus par le traitement au four à cuve des crasses riches et tenant de 7 à 12 °/₀ d'argent, soit 70 à 120 kilog. à la tonne, refusaient de se laisser désargenter à nouveau par le zinc ; on serait alors à la limite d'équilibre des forces d'attraction du zinc et du plomb pour l'argent. Le chiffre de 25 °/₀ de Karsten est bien difficile à concilier avec celui de cette expérience.

371. Sur la composition en argent et la quantité de crasses riches ou d'alliage ternaire obtenus dans l'opération du zingage, voici encore quelques données de divers auteurs :

MM. Karsten et Lange indiquent, pour 4 centner de crasses riches, une contenance

d'argent de : 34 1/2 loth. soit 1164 gr. dans 200 kilog. ou 7^{kg},30 à la tonne (le centner = 50^{kg} ; le loth = 15^{gr},50); on est encore loin des 25 % ci-dessus annoncés.

M. J. Percy, pour l'usine de MM. Sims, Williams, Nevil et Ce, indique le rendement de 30 qq. de crasses riches provenant de 30 tonnes de plomb ; soit 1,87 %.

M. Grüner indique comme teneur des crasses riches, dans le procédé Cordurié, au Havre, après leur oxydation : 1 à 2 % d'argent.

MM. Zeiller et Henry indiquent comme teneur des crasses riches de l'usine de Call, près Commern, dans l'Eiffel, par le procédé Herbst frères : 2 à 3 % d'argent et un poids de 400 kilog. ; ces crasses provenaient de plombs bruts d'origine à 0^{kg},5 par tonne.

M. Flach indique un poids de 2 %	de crasses riches	pour des plombs	à 250 grammes	à la tonne.
—	— 4 %	—	—	1 kilog.
—	— 6 %	—	—	3 —
—	— 7 %	—	—	5 —
—	— 9 %	—	—	8 —

Il n'indique pas leur richesse en argent.

Ces résultats ont été obtenus dans l'usine de Burgfeger, près Mechernich; depuis, dans cette même usine, on force la liquation des crasses de manière à n'en avoir plus que 2 1/2 %, même pour les plombs bruts d'origine riches. Les plombs liquatés sont alors évidemment trop riches à leur tour, ce qui est un recul et un inconvénient.

Voici une analyse comparative du plomb d'origine et des crasses riches correspondantes de l'usine de Mechernich.

	PLOMB D'ORIGINE	CRASSES RICHES
Argent (Ag).	2^{kg}62	12,2^{kg}
Cuivre (Cu).	11, 56	53,3
Antimoine (Sb).	8, 01	3,6
Fer (Fe).	0, 22	12,8
Nickel (Ni).	0, 28	traces
Zinc (Zn).	» »	39,0
Plomb (Pb).	» »	48,0
Arsenic (As).	» »	traces

572. Les chiffres que nous a fournis notre propre expérience sont les suivants :

6,192 % moyenne du poids des crasses riches liquatées, à l'état métallique.
6,743 % — quand le zinc s'y trouve oxydé.
et 7,408 % — quand zinc et plomb réunis sont tous deux oxydés.

La teneur en argent de ces crasses varie de 4 à 4 1/2 %; leur teneur en plomb et zinc respectivement de : 48 à 63 % et 26,55 à 40 % respectivement.

Ce type correspond à la teneur générale de plombs argentifères bruts d'origine, moyens et riches, qui sont l'objet du trafic des désargenteurs par la méthode du zinc, c'est-à-dire de 1^{kg},500 à 3^{kg},500 d'argent par tonne.

Voici du reste un tableau général sur le rendement en crasses riches et autres produits du travail de la désargentation au zinc, dont les chiffres, résultats d'une

longue expérience, permettront aisément au lecteur de fixer ses idées ; ils nous serviront du reste de base pour toutes nos appréciations ultérieures.

100 tonnes de plomb brut argentifère, tenant 2^{kg},560 d'argent à la tonne, se décomposent comme suit (l'unité est la tonne de 1000 kilog.) :

		Tonnes	
	Plomb réel. . .	99,744	
	Argent contenu. .	0,256	
incorporées à . . .	Zinc	1,951	pour leur désargentation.
	Total. . .	101,951	d'alliage plombo-zinco-argentifère.
augmenté, après raffinage préalable, de. .		17,820	de plombs *liquatés et d'écumes* d'une opération précédente (tenant 14^{kg},400 d'argent et 180^{kg} de zinc).
	TOTAL. . . .	119,751 ,	se décomposant comme suit :

	PLOMB	ARGENT	ZINC
a/ Plomb des crasses du raffinage préalable pesant 2^{t},10 (2 °/₀) et tenant 93 °/₀ plomb et 2^{kg},5 d'argent par tonne . .	tonnes 1,96	kg. 5,250	(Antimonieuses)
b/ Plomb marchand, obtenu directement (tenant 15^{gr} à la T.)	67,10	1,006	»
c/ Plomb des écumes de raffinage (métalliques) et des plombs de liquation (18 T. tenant 0^{kg},800 d'argent, 1 °/₀ de zinc et 99 °/₀ de plomb)	17,82	14,400	tonnes 0,180
d/ Plomb des crasses riches, après liquation : 6^{t},192 (à 4 °/₀ d'argent, 63 °/₀ de plomb et 26,55 °/₀ de zinc) . . .	4,50	248,855	1,644
e/ Plombs des crasses de raffinage pauvres (oxydées), 28^{t},755 (tenant 0^{kg},020 d'argent, 86 °/₀ de plomb et 1 °/₀ de zinc).	24,72	0,575	0,287
Totaux	tonnes 115,90	kg. 270,086	tonnes 2,111
A diminuer pour les 17^{ton},820 de plombs liquatés et d'écumes (pour une opération prochaine)	17,82	14,400	0,180
	tonnes 98,08	kg. 255,686	tonnes 1,931
Perte en plomb	1,66	Perte en Ag. 0,314	»
Total définitif.	tonnes 99,74[1]	kg. 256 » [2]	tonnes 1,931[3]

1. La perte en plomb peut diminuer ou augmenter, suivant le rendement des restitutions *a*, *d* et *e*, etc.
2. L'argent provenant des excédents dus à la prise d'essai élève généralement ce chiffre de rendement.
3. Le zinc est perdu, partiellement ou totalement régénéré, suivant les procédés divers de désargentation.

L'excédent d'argent, dont il s'agit dans la Note 2 ci-dessus et provenant des différences d'essais sur les achats, s'élève ordinairement à 2 °/₀ environ ; il existe donc

aussi bien pour la cristallisation et est indépendant, ainsi qu'il a été dit, de la méthode du zinc.

373. Parmi les procédés qui reproduisent le zinc, quelques-uns le donnent partiellement à l'état métallique, et d'autres le récupèrent plus ou moins intégralement à l'état de blanc de zinc ou de calamine artificielle.

Les traitements métallurgiques auxquels on soumet l'alliage ternaire ou crasses riches, pour en tirer l'argent, se divisent donc naturellement en deux classes : ceux qui revivifient le zinc et ceux qui le sacrifient; nous les avons déjà classés par ordre chronologique, pages 6 et 7 ; mais comme ils ne constituent rien moins que quatorze variantes au moins, à ce jour, il nous faut forcément établir des sous divisions. Nous classerons ces procédés d'abord en deux séries :

Série n° 1. **Les procédés qui traitent les crasses riches à l'état métallique.**

Série n° 2. **Ceux qui les traitent à l'état de chlorures, sulfates ou oxydes.**

Chacune de ces séries se subdivisera en trois classes, suivant que le réactif zinc sera tout à fait sacrifié, partiellement régénéré ou intégralement régénéré.

Voici la nomenclature des quatorze méthodes ainsi classées et désignées chacune d'elles par un chiffre romain. Nous réservons les trois premiers, chiffres I, II et III, aux procédés de cristallisation : à bras, mécanique et à la vapeur.

1

1re SÉRIE.

Procédés qui traitent les crasses à l'état métallique.

1re Classe. *Zinc partiellement régénéré.*	IV. *Procédé Parkes.* L'alliage reste métallique; sublimation du zinc régénéré.
	V. *Procédé Roswag. Idem.* Traitement par le mercure ; zinc et mercure régénérés.
2e Classe. *Zinc non régénéré.*	VI. *Procédé Roswag.* Coupellation des crasses riches.
	VII. *Procédé Baron.* Volatilisation du zinc au creuset.
	VIII. *Procédé Flach.* Volatilisation et scorification du zinc au four à manche.

2e SÉRIE.

Procédés qui traitent les crasses riches, après oxydation, chloruration ou sulfatation.

1re Classe. *Zinc partiellement régénéré.*	IX. *Procédé Roswag-Marin.* Traitement à l'acide sulfurique.
	X. *Idem.* Traitement par l'acide chlorhydrique et le lait de chaux ou l'ammoniaque.
	XI. *Procédé Cordurié.* Traitement par la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique.
2e Classe. *Zinc non régénéré.*	XII. *Procédé Herbst frères.* Chloruration par la carnallite et le sel ammoniac, etc.
	XIII. *Procédé Pirath et Yung.* Chloruration par le sel marin.

3e *Classe.*	XIV. *Procédé Roswag-Geary, Roswag-Marin.* Traitement à l'acide acétique et fabrication de céruse par l'acide carbonique gazeux.
Zinc et autres réactifs totalement régénérés.	XV. *Idem. Idem.* Fabrication de calamine artificielle.
	XVI. *Idem. Idem.* Fabrication de blanc de zinc.
	XVII. *Idem. Idem.* Fabrication de céruse par le carbonate de soude.

374. En outre de ce traitement spécial des crasses riches qui engendre des opérations nombreuses secondaires, il y a, pour plusieurs d'entre ces procédés, un raffinage préalable A' et un raffinage des plombs pauvres zingueux, ce dernier indispensable, qui se font de diverses manières; enfin le travail D' des résidus des diverses opérations, le traitement des opérations de retour E', l'estimation de la valeur des pertes en métaux et des produits régénérés, constituent autant de détails spéciaux et particuliers à chaque variante, qu'il est impossible de donner d'une manière générale et commune, si l'on veut obtenir de la clarté. Le zingage et la liquation sont donc les seules opérations communes; parfois la coupellation, pour la plupart de ces variantes : de plus, les frais du zingage et de la liquation sont englobés, pour la plupart des usines, dans les frais des autres opérations : nous ne pouvons donc davantage placer ici les prix de revient qui leur correspondent.

Il n'y a d'ordre possible que si l'on envisage chaque procédé particulièrement et dans l'ordre que nous venons d'indiquer. Nous avons à renvoyer par suite toutes ces particularités, ainsi que l'examen d'ensemble, à la Deuxième Partie, puisque nous nous sommes proposés dans cette Première Partie de ne dégager que les généralités.

Nous terminons par un Appendice contenant quelques indications sur divers autres procédés de désargentation, qui, jusqu'à ce jour du moins, n'ont pas pris encore une grande importance.

§ VI. APPENDICE. PROCÉDÉS A LA SOUDE, ÉLECTROLYTIQUE, ETC.; PROCÉDÉ MIXTE.

375. A).— *Procédé à la soude.* MM. Thomas-Payen ont fondé un procédé d'extraction de l'argent du plomb sur la solubilité du plomb dans une dissolution caustique de soude. Leur méthode, installée à Marseille, à l'état d'essai, a été décrite avec fort peu de détails, dans le Bulletin de l'Association amicale des élèves de l'École des Mines de Paris ; nous y renvoyons le lecteur.

376. B). *Procédé électrolytique.* — D'après M. Keith (*Berg-und Hütt. Zeitung.* 1879, page 112, et 1871, page 54), on peut obtenir la séparation de l'argent d'avec le plomb dans les saumons de plomb argentifère, en plaçant ces derniers dans des sacs de mousseline et en les suspendant, comme anodes, dans une grande cuve contenant un sel de plomb dissous : le chlorure, le nitrate ou l'acétate; c'est ce dernier qui est préféré, à cause de l'assez grande insolubilité du chlorure et de la dépense assez forte d'acide nitrique nécessaire pour former le nitrate de plomb. En faisant intervenir un courant, au moyen d'une machine électro-dynamique Gramme

Schukert ou autre, dans la cuve et en suspendant, comme cathodes, des feuilles de plomb, on produit la décomposition des saumons : le plomb dans la dissolution se précipite à l'état de plomb métallique, tandis que l'argent, l'or (s'il y en a), l'arsenic et l'antimoine restent dans le sac de mousseline, en poussière fine.

Les résidus contenus dans la mousseline sont fondus au creuset avec de la soude et du borax. L'arsenic et l'antimoine restent dans la scorie : l'or et l'argent, à l'état métallique. La scorie est traitée par l'eau bouillante, qui dissout l'arséniate de soude qu'on fait cristalliser ; le résidu insoluble est de l'antimoniate de soude, qui est fondu pour antimoine avec du charbon en poudre ; l'antimoine retient du fer et du cuivre qui sont très difficiles à séparer. L'argent enfin est raffiné à la coupelle ou par tout autre procédé.

Voici quelques détails : Les plaques de plomb sont plongées dans une dissolution neutre d'acétate de soude, contenant du sulfate de plomb dissous. Cette liqueur, servant de bain galvanique, se constitue de la façon suivante : on dissout d'abord de 18 à 22^{gr},50 d'acétate de soude dans 1 litre d'eau ; 780^{gr} dissolvent 1 partie de sulfate de plomb, de sorte que le bain se compose de :

Eau.	1000^{gr}
Acétate de soude	222,70
Sulfate de plomb.	187

Il ne faut pas qu'il y ait de précipité dans la liqueur et il faut établir une circulation constante dans le bain, circulation qui s'obtient au moyen d'une pompe. Le pôle positif est composé des saumons de plomb, séparés entre eux par une plaque de plomb pur, qui constitue le pôle négatif ; cette plaque a 1^{m},22 de longueur, 0^{m},58 de largeur et 0,033 d'épaisseur.

Dans les premières expériences de M. Keith, on employait une machine de 3 chevaux-vapeur pour 3 cuves, qui chacune d'elles contenait 1^{t},5 de plomb argentifère à traiter ; l'opération électrolytique durait 8 jours.

Depuis, M. Keith a installé 48 cuves avec 50 feuilles de plomb chacune, pesant 16 kilogr., dans l'usine de M. Grant, à Denver (Colorado)[1].

Dans le travail électrolytique, le fer et le zinc tombent dans le bain, mais se redissolvent. Le sulfate de plomb introduit dans l'acétate de soude se décompose et envoie l'oxyde de plomb au cathode ; l'or, l'antimoine et l'argent, ainsi qu'il a été dit, restent à l'anode, dans le sac à mousseline. La régénération de la liqueur se fait d'une façon continue et, d'après l'inventeur, la perte de métaux ne serait que celle des métaux restant dissous dans le bain et non précipités : le plomb, produit comme plomb poreux, transformé ensuite en marchand, contient 68^{gr} à la T., avec quelques traces d'antimoine, arsenic et cuivre.

Le professeur Morton (de Stevens Institute of Technology) indique que la polarité entre les deux plaques voisines, disposées comme il a été dit ci-dessus, représente $^1/_{10}$ de volt, sans circulation artificielle du bain et ne représente plus que $/_{30}$ de volt, avec circulation ; la polarité est donc négligeable[2].

1. *Berg-und Hüttenm. Zeitung*, n° 33. 1883.

2. M. T. A. Edison, le célèbre électricien du Nouveau Monde, a entrepris plusieurs expériences à son laboratoire de Menlo-Park et croit que, sur une grande échelle, la désargentation des plombs par le système de M. Keith est très praticable. La patente a été achetée par l'Electrometal Renning C°

Voici les comparaisons que fait M. Keith avec les procédés ordinaires :

En admettant 24^{sh},80, soit 31 fr., par T. pour la désargentation par voie sèche, se répartissant comme suit:

Salaires, combustibles, etc.	14^{sh}
Pertes par volatilisation	6
Divers	4,80
Total	24^{sh},80

M. Keith affirme une économie de 15^{sh} par T., c'est-à-dire que le procédé ne coûterait que 5^{sh} par T. D'après l'opinion du professeur Baker de New-York, les plombs argentifères pourraient se désargenter facilement à 7^{sh} $^1/_2$ par T. Une machine de M. Weston, coûtant 800 sh. (1000 fr.), précipite par heure et par cuve 32^{kg},16 de plomb.

Le procédé Keith est en ce moment expérimenté sur des plombs tenant :

Plomb.	96,3600
Argent.	0,5544
Cuivre	0,3150
Antimoine.	1,0700
Arsenic	7,2200
Zinc, fer, etc.	0,4886
Total	99,7080

Le traitement se fait à raison de 10 T. par jour avec une machine dynamo-électrique Weston, de la force de 12 ch.-v. (Extrait de la *Berg-und Hütt. Zeitung*, 1883.)

377. C. *Procédé par la force centrifuge.* — M. Bruno Kerl, l'illustre professeur de métallurgie de l'Université des mines de Berlin, et le directeur de la *Berg-und Hütt. Zeitung*, signale un procédé mis en pratique, paraît-il, en Amérique, fondé sur la séparation du plomb d'avec l'argent, à l'aide de la force centrifuge. Il n'en donne point la description et renvoie le lecteur à un article de l'*American Institute*, V, 13, p. 120.

378. D. *Méthode mixte.* — M. Bruno Kerl cite également le procédé mixte de la cristallisation, combinée avec le zingage, qui fut installé par nous aux usines de Tyne-Lead-Works, près Newcastle, en 1863 (p. 190, 1870, *Berg-und Hütt. Zeitung* et, page 13, Notes additionnelles au Mémoire de M. Grüner).

L'introduction du pattinsonnage dans la méthode du zinc, sur laquelle nous avons déjà insisté, peut être double. 1° On termine par la cristallisation l'affinage des plombs auparavant zingueux et demeurés trop riches en argent, soit par suite d'une incomplète extraction de l'argent par le zinc, soit par suite d'un rehaussement exagéré de la teneur du plomb marchand, lors du raffinage définitif. En effet, le raffinage, en enlevant de nouvelles portions de plomb, diminue la quantité de ce métal,

de New-York, constituée au capital de 500 000^{sh}. Il ne faut que 50 000^{sh}, d'après M. Keith, pour la construction d'une usine pouvant traiter 10 T. de plomb argentifère par jour. (*Berg-und Hüttenm. Zeitung*, loco citato.)

tout en laissant l'argent intact, d'où un relèvement de teneur forcé. 2° On use du pattinsonnage pour diviser en deux lots le plomb brut argentifère, l'un pauvre marchand, l'autre enrichi, pour être traité par la méthode du zinc; cette marche est favorable surtout dans le cas de plombs bruts pauvres.

Ces deux immixtions des deux méthodes l'une dans l'autre tendent à démontrer péremptoirement au lecteur, ce qui a déjà été indiqué dans les Préliminaires, que la cristallisation conservera toujours une place spéciale dans l'industrie des plombs argentifères, quel que soit le développement que puissent prendre les méthodes du zinc.

379. Pour bien rendre notre pensée, supposons qu'il s'agisse, par exemple, de plombs pauvres, à 500 grammes d'argent à la tonne, n'ayant point besoin de raffinage préalable et d'une quantité annuelle à traiter de 4000 tonnes (un peu plus de 10 tonnes par jour).

La valeur de l'argent à extraire, en déduisant au besoin les 5 grammes perdus par tonne dans les plombs marchands, sera donc :

$4000 \times (500 - 5^{gr}) = 1980$ kilog. d'arg., à 180 fr. le kilog. d'argent : 356 400 fr.

La valeur du plomb marchand, en supposant une perte de 2 p. 100 de plomb, à raison de 320 francs la tonne, sera de 320 francs $\times (4000 - 80)$. . . . . $=$ 1 254 400 fr.

La cristallisation en quelques coups de pattinsonnage (5 coups, pour $m = 3$), fournira rapidement le plomb marchand, moins le stock de culots chauds et froids. Il y a donc un intérêt financier bien plus grand pour le désargenteur à disposer de près des trois quarts de son capital total, en plombs marchands immédiatement, que de rechercher son capital argent fin, qui n'en représente qu'un peu plus du quart.

Dans ce cas particulier, la méthode *Luce et Rozan* et celle du zinc comme prix de revient sont très voisines l'une de l'autre : le pattinsonnage à la vapeur a donc sa place toute marquée. Il y a des cas où les conditions locales (par exemple le prix du zinc ou des autres réactifs de la méthode du zinc) s'agencent de façon à présenter assez fréquemment cet état d'équilibre. M. Landsberg, l'éminent directeur des usines de Stolberg, pense que la méthode au zinc ne luttera point favorablement là où le combustible est à bon marché, du moins tant qu'on ne régénèrera pas le réactif zinc.

L'exemple cité plus haut explique comment les procédés du zinc ont toujours trouvé la porte fermée chez les désargenteurs de plombs pauvres, et comment, même pour des plombs *moyens bas*, ces industriels persistent dans la cristallisation mécanique ou à bras, refusant de faire de nouvelles installations, qui n'auraient du reste probablement pas de grands résultats financiers. Tout cela est certainement très rationuel et logique : de là tant d'opinions controversées diverses et de bonne foi.

Notre ancienne idée d'un procédé *mixte*, comme le qualifie M. Grüner, et qui consiste à pattinsonner les plombs pauvres, de manière à ne soumettre au zingage que les plombs dépassant $1^{kg},500$ à la tonne, concilie certainement, dans une certaine mesure, ces opinions diverses; mais il faut avouer qu'elle n'a guère fait de chemin.

L'argent des 4000 tonnes ci-dessus sera concentré dans le $\frac{1}{10}$ du poids de plomb mis en œuvre, si l'on pousse la cristallisation jusqu'au riche, c'est-à-dire si l'on fait entrer l'argent dans 400 tonnes de plomb, à la teneur de 10 kilogrammes d'argent à la tonne ; traiter par le zingage, plutôt qu'à la coupelle, ces 400 tonnes, en évitant surtout des retours considérables d'opération, est certainement une marche avantageuse, comme cela résultera des prix de revient ultérieurs.

Mais cet avantage serait plus marqué encore si, au lieu de pousser jusqu'au riche, on arrêtait le pattinsonnage précisément aux culots atteignant seulement de 2000 à 3000 grammes d'argent à la tonne, et si l'on soumettait ces derniers au zingage : les stocks, les opérations nombreuses de cristallisation, qui souvent s'annulent l'une l'autre, disparaisseut et l'on n'emprunte à l'opération ingénieuse de Pattinson que les parties foncièrement rapides et économiques.

Dans ces deux cas, le pattinsonnage et le zingage se donneraient la main et l'antagonisme illogique, qu'un exclusivisme exagéré a créé entre eux, disparaîtrait : ce qui est profondément désirable.

Nous remettons à la Troisième Partie et aux Notes finales d'autres considerations générales sur les divers systèmes de désargentation comparés entre eux ; elles se dégageront naturellement de cette étude, qui se trouvera alors faite dans tous ses détails.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

EXAMEN DES DIVERS PROCÉDÉS DE LA DESARGENTATION DES PLOMBS ARGENTIFERES, DANS LEURS CARACTÈRES SPÉCIAUX ET LOCAUX.

380. Nous entamons, maintenant que nous nous sommes suffisamment appesanti sur les caractères généraux et communs aux diverses méthodes de désargentation, les monographies des procédés divers, qui varient avec les usines ou localités. Nous allons essayer de spécifier, le plus brièvement possible, les manipulations, appareils et prix de revient correspondant aux diverses variantes de ces méthodes.

Nous diviserons également en deux chapitres cette Deuxième Partie, savoir :

Chapitre Ier : *Méthodes de cristallisation.*

Chapitre II : *Méthodes au zinc.*

Le chapitre Ier se divise en trois sections :

1re *Section.*— I. Procédé de cristallisation a bras ou Pattinsonnage. — A. *Raffinage préalable.* — B. *Cristallisation proprement dite.* — C. *Coupellation.* — D. *Travail des résidus.* — E. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

2e *Section.* — II. Procédé de cristallisation mécanique. Procédé Bouheden. — A. *Raffinage préalable.* — B. *Cristallisation proprement dite.* — C. *Coupellation.* — D. *Travail des résidus.* — E. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

3e *Section.* — III. Procédé de cristallisation a la vapeur. Luce et Rozan. — A. *Raffinage préalable.* — B. *Cristallisation proprement dite.* — C. *Coupellation.* — D. *Travail des résidus.* — E. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

Le chapitre II se divise en 5 sections :

Ire *Section.* 1re Série. Procédés au zinc dans lesquels l'alliage ternaire reste métallique. **1re Classe. Le zinc est partiellement régénéré.** — IV. Procédé Parkes, par sublimation. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.* — V. Procédé au mercure (Roswag-Pauville). — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

2e *Section.* **2e Classe. Le zinc est perdu.** — VI. PROCÉDÉ ROSWAG. COUPELLATION DES CRASSES RICHES. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.* — VII. PROCÉDÉ BARON. — VOLATILISATION DU ZINC AU CREUSET. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.* — VIII. PROCÉDÉ FLACH. VOLATILISATION ET SCORIFICATION DU ZINC AU FOUR A MANCHE. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

3e *Section.* 2e SÉRIE. PROCÉDÉS AU ZINC DANS LESQUELS LES CRASSES RICHES SONT SULFATÉES, CHLORURÉES, OXYDÉES. **1re Classe. Zinc partiellement régénéré.** — IX. PROCÉDÉ ROSWAG-MARIN, A L'ACIDE SULFURIQUE. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

X. PROCÉDÉ ROSWAG-MARIN. TRAITEMENT PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LE LAIT DE CHAUX OU L'AMMONIAQUE. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.* — XI. PROCÉDÉ CORDURIÉ. TRAITEMENT PAR LA VAPEUR D'EAU ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

4e *Section.* **2e Classe. Le zinc est perdu.** — XII. PROCÉDÉ HERBST FRÈRES, PIRATH ET YUNG, etc. CHLORURATION PAR LA CARNALLITE, LE SEL AMMONIAC, LE SULFATE DE PLOMB, LE SEL MARIN, ETC. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retours d'opération. Prix de revient.*

5e *Section.* **3e Classe. Le zinc et autres réactifs sont totalement régénérés.** — XIII. PROCÉDÉ ROSWAG-GEARY et ROSWAG-MARIN PAR L'ACIDE ACÉTIQUE. FABRICATION DE LA CÉRUSE. — A'. *Raffinage préalable.* — B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.* — C'. *Travail de l'alliage ternaire.* — D'. *Travail des résidus.* — E'. *Retour d'opérations. Prix de revient.* — XIV. IDEM. FABRICATION DE CALAMINE ARTIFICIELLE. — XV. IDEM. FABRICATION DE BLANC DE ZINC. — XVI. IDEM. FABRICATION DE CÉRUSE PAR LE CARBONATE DE SOUDE.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES DE CRISTALLISATION.

PREMIÈRE SECTION.

I. PROCÉDÉ DE CRISTALLISATION A BRAS OU PATTINSONNAGE.

381. Nous distinguons, dans ce cas, comme dans tous ceux qui suivront, trois points importants : α, les **Manipulations** ; — β, **Appareils employés**; γ, **Coût de l'opération.**

A. *Raffinage préalable.*

382. α. **Manipulations.**

Dans le Pattinsonnage, le raffinage préalable des plombs bruts, c'est-à-dire l'élimination des impuretés du plomb, avant la cristallisation proprement dite B, est quelquefois négligeable ; elle est souvent au contraire indispensable.

L'antimoine, l'arsenic, le fer, le soufre (provenant souvent de parcelles de mattes), le cuivre, le zinc, l'arsenic et enfin l'*argent*, sont les impuretés courantes du plomb brut; il n'est pas question, bien entendu, des morceaux d'outils, ni de coke, de briques, de scories, etc., que, par fraude et malice, les fondeurs à forfait introduisent quelquefois dans les saumons : ce ne sont plus alors des impuretés, mais des déchets.

Les impuretés s'élèvent, dans certains plombs, à des teneurs réellement élevées et généralement d'autant plus hautes que l'argent est plus abondant. Il en est ainsi par exemple de l'*antimoine*, qui paraît être le compagnon obligé du plomb riche et dont la présence est d'autant plus probable que le plomb est plus ennobli en métal fin : cela ne l'empêche pas de venir cependant avec des plombs pauvres.

383. Voici quelques types qui fixeront les idées sur les diverses sortes de plombs bruts impurs.

(a) Les Plombs *anglais indigènes* et les plombs de *Linarès* (*Espagne*) ne con-

tiennent que peu d'*antimoine* ou d'autres impuretés : les uns et les autres ne dépassent pas le titre de 468 à 500 grammes d'argent à la tonne.

b). Les plombs du *Hartz* contiennent de 1 à 1 $^1/_2$ pour 100 d'antimoine et 0,30 pour 100 de cuivre; souvent ces chiffres sont notablement dépassés; ils sont riches.

c). Les plombs de *Stolberg* vont jusqu'à 5 pour 100 d'antimoine et arsenic et souvent passent cette teneur : ils sont assez riches en argent.

d). On en peut dire autant des plombs de *Bleiberg*, chargés de fer, d'antimoine et de cuivre, mais sans être aussi élevés en teneur d'argent; ils fournissent une partie notable de *plombs laques*. Rappelons que les plombs ainsi nommés tiennent de 5 à 15 pour 100 d'antimoine et assez d'argent; qu'ils prennent déjà ce nom au sortir des fours des fonderies et qu'on le donne surtout à des plombs qui, dans les usines de désargentation, ont concentré l'antimoine jusqu'à 12, 15 et même 30 pour 100. Ils proviennent dans ce cas métallurgiquement de l'opération *D*, dont il sera question ci-après; mais leur origine est évidemment tout entière dans l'opération *A*, qui nous occupe, où ils apparaissent comme chargés d'antimoine contenu dans les saumons venant directement des fontes de minerais.

Il nous est personnellement arrivé fréquemment, dans les plombs espagnols à désargenter, de trouver des mélanges de *plombs laques* dans la masse, ce qui compliquait d'une façon inattendue la *cristallisation* ou le *zingage*.

e). Les plombs de *Freiberg* et du district de l'*Eiffel* tiennent également de 5 à 7 pour 100 d'antimoine et d'arsenic et assez de cuivre : ils sont souvent très riches en argent.

f). Ceux de *Tarnowitz* leur ressemblent; il y en a quelques-uns de très doux et quelques-uns fort riches en argent, surtout quand ils proviennent des *fahlerz* (minerais antimoniés et cuivreux).

g). Les plombs espagnols de *Carthagène* ne passent pas, en général, 1 $^1/_2$ pour 100 d'impuretés; ils sont moyennement riches; mais ceux d'*Almagrera* tiennent de 3 à 8 pour 100 d'antimoine, fer et arsenic, et quelque peu de soufre (provenant des *mattes*); ils contiennent de 2 à 4^{kg} d'argent à la tonne, et s'ils ne passent pas cette teneur, que le fondeur pourrait facilement doubler, c'est que les frais de désargentation en Angleterre, où presque tous ces plombs s'expédient, sont très élevés, quand la teneur de 3^{kg} à 4^{kg} est dépassée. (Voir (237) le tarif anglais de désargentation).

h). Enfin, comme types de plombs très impurs, ceux qui arrivent de *Laurium* occupent le premier rang; il est vrai qu'ils contiennent un peu d'or, ce qui rachète amplement, pour le fabricant, les rabais qu'on lui fait subir pour l'antimoine et l'arsenic. Ce dernier corps est assez peu répandu dans les plombs.

384. Les moyens employés pour nettoyer les impuretés du plomb consistent dans une oxydation plus ou moins énergique du plomb fondu.

Une refonte dans la chaudière même, où il s'agit de cristalliser, en brassant la masse avec du charbon menu, jusqu'à ce que les sous-oxydes noirs (41) cessent, et que le plomb présente sa surface irisée en bleu, suffit pour les plombs qui contiennent peu d'impuretés.

On y ajoute fréquemment un perchage au bois et des réactifs, quand elles dominent un peu plus.

Il paraît qu'un bon réactif de l'arsenic se trouve dans l'emploi de la *soude caustique,* d'après *MM. Thomas-Payen* et qu'également un bon réactif de l'antimoine consiste dans la *chaux vive.*

M. Richardon a employé également la soude pour l'expulsion de l'antimoine, au four à réverbère.

Un plomb affiné au réverbère sans soude a donné la composition (2), et avec soude, la composition (1) :

	(1)	(2)
Plomb (Pb)	82,88	58,70
Antimoine (Sb) . . .	16,09	40,66
Cuivre (Cu)	0,68	0,32
Fer (Fe)	0,35	0,32

385. Le travail au four et à réverbère n'est quelquefois pas suffisant pour certains plombs; on ajoute alors des réactifs qui sont : la vapeur d'eau, l'air artificiel et des sels, oxydants, chlorurants, etc.

Nous ferons ci-après la description de ces diverses modifications, empruntées à de récentes applications créées par les perfectionnements de la méthode du zinc : on a appliqué également l'appareil à vapeur d'eau de Cordurié, celui d'insufflation à l'air comprimé, mais fort rarement pour le pattinsonnage; l'emploi de la vapeur d'eau, dans le procédé Luce et Rozan, sinon comme agitateur, mais comme raffineur, est né sans doute de l'expérience Cordurié. On a aussi introduit la vapeur, par le faîte du four, à Bindsfeldhammer et par la sole, à Freiberg.

Le fer, le nickel et le zinc s'en vont facilement avec la vapeur d'eau. Le cuivre exige, s'il est en grandes proportions, une fonte au four à réverbère en présence de l'oxygène de l'air (flamme oxydante) et souvent une véritable liquation, qui extrait le plomb et laisse le cuivre sur la sole, à l'état de crasses plus ou moins oxydées.

Le zinc, l'antimoine et l'arsenic s'oxydent à l'aide de la chaleur seule, au contact de l'air, mais lentement, d'où est née l'introduction d'air et d'oxydants par des moyens plus rapides que le simple tirage de la cheminée.

Le bismuth résiste à tous les réactifs, et ne cède, nous l'avons vu, qu'à une haute température de la coupelle, dans la période même de l'éclair.

Le *poling* ou perchage est malsain pour les ouvriers. D'après M. Bruno Kerl, on obtient les résultats comparatifs suivants, sur un même plomb de raffinage :

Avec le perchage.	96,84 % de plomb extrait;
Avec la vapeur d'eau (Cordurié) . .	97,024
Avec le sel de Stassfurth (carnallite) .	96,86

386. β. **Appareils.** — Le raffinage préalable se pratique ordinairement, dans les fours à réverbère, de la contenance de 10 à 15 tonnes et au-delà.

Les fours à réverbère de dulcification ou raffinage ont généralement leur sole en fonte de fer. Les soles en pierre de trachyte très réfractaire (d'Antibes, ou de tuf volcanique d'Auvergne (Pontgibaud)), paraissent devoir être spécialement recommandées, car elles supportent pendant plusieurs années le travail d'oxydation, quand elles sont sans défaut et que la soudure en os calcinés est bien faite. Ces soles, qui

nous maintenons suspendues en l'air, comme les coupelles anglaises, ont l'avantage de faire connaître facilement et immédiatement les coulées de plomb provenant de crevasses ou de ruptures, ce qu'il est assez difficile souvent de constater dans les fours à réverbère dont la sole est massive en dessous ou même voûtée dans le sous-sol. A l'usine de Sampier d'Arena, à Gênes, ces fours ont fonctionné pendant plusieurs années, malgré les alternatives brusques et fréquentes de refroidissement, de coups de feu, d'arrêts complets, pour cause de chômage, etc.

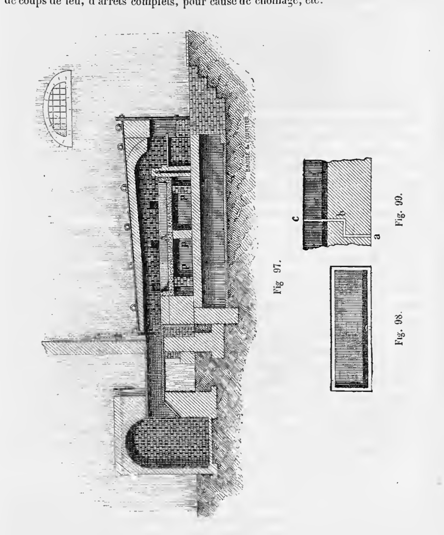


Fig. 97.
Fig. 98.
Fig. 99.

La figure 97 représente un four de cette espèce; et les figures 98 et 99 représentent le joint *a b c*, en terre d'os mélangée d'argile réfractaire, qui relie les deux blocs qui constituent la sole : la sole elle-même *A* est soutenue par cinq piliers *P,P,P*, dont quatre aux angles, l'autre au centre.

La température à produire est le rouge sombre, puis cerise ; le bain est écumé, au fur et à mesure que les taches huileuses et noirâtres de l'antimoine se présentent avec abondance à la surface : les crasses sont toujours fortement plombeuses et évidemment argentifères.

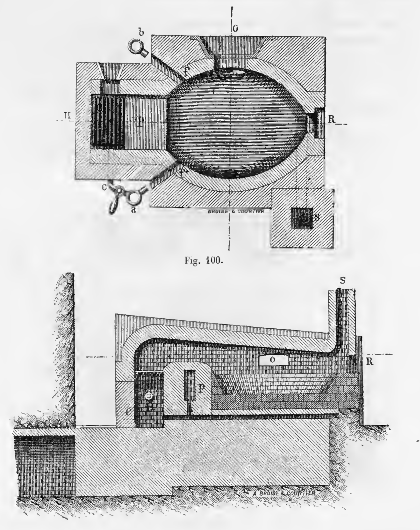


Fig. 100.

Fig. 101.

387. A Freyberg, on a ajouté des buses ou tuyères à air, près du pont et sous la grille : elles fournisssent du vent oxydant et par suite une marche plus rapide de l'opération ; le travail est en effet notablement accéléré par cet auxiliaire, qui est un premier pas vers l'insufflation à air comprimé, dont il sera question ci-après (B'. Raffinage préalable. — 5ᵉ Section).

La figure 100 représente une coupe horizontale de ce four : a, b sont les conduits

du vent, qui débouchent dans la grille H en *c* et sur les côtés *ff'* du pont P. (R, O, portes de travail, S, cheminée. La sole a $2^m,85$ de long, $2^m,15$ de large et $0^m,48$ de profondeur ; le foyer a $1^m,20$ sur $0^m,57$; la grille a $0^m,22$ en contre-bas du pont). La figure 101 représente la coupe verticale suivant HR.

388. Lorsque les plombs sont encore plus impurs, et surtout cuivreux, on produit une véritable liquation dans le four même, qui alors présente une pente sur laquelle le plomb roule vers un récipient, tandis que les crasses cuivreuses restent sur la sole. Les figures 102 et 103 représentent une coupe transversale par *MN*, et verticale par *OP*, du four à liquation du raffinage de Tarnowitz. *G*, est la grille ; *B*, la

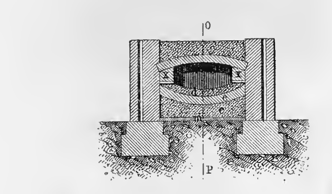


Fig. 102.

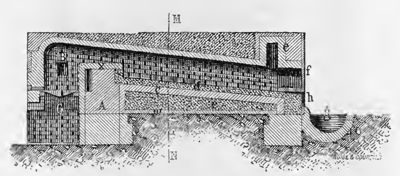


Fig. 103.

porte du foyer ; *g*, la chaudron de réception ; *f*, la porte de travail ; *x*, le pont ; *e*, le carneau des fumées. La sole se compose de 4 couches : *m*, lit d'argile damée ; *e*, sable ; *c*, lit de briques ; *d*, brasque de $0^m,25$ d'épaisseur ; *h*, trou de coulée. La sole de brasque a $2^m,80$ de long sur $1^m,20$ de large.

389. Les fours de Lantenthal et de Freiberg, pour liquation cuivreuse, sont représentés, fig. 104, en coupe verticale par AF et, figure 105, en coupe horizontale :

A, tuyau du vent; *C*, grille; *P*, pont; *B*, *B'*, portes de travail; *E*, bassin intérieur; *F*, porte de coulée; *g*, canal de coulée; *S*, cheminée. La sole a $1^m,60$ sur

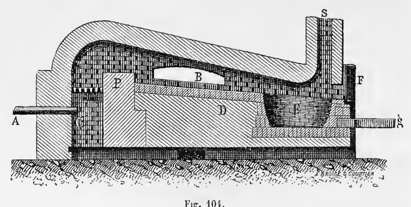


Fig. 104.

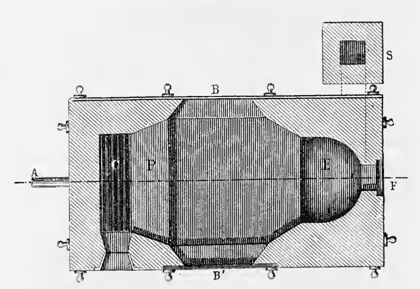


Fig. 105.

$1^m,70$ de largeur; elle est en fonte; la grille a : $1^m,75 \times 0^m,40$ et est à $0^m,20$ en contre-bas du pont.

590. γ. **Coût.**

Le coût du raffinage dépend évidemment de la durée de l'opération et par suite des impuretés du plomb.

A *Pontgibaud*, le raffinage préalable dure 48 heures, quelquefois 60 heures, quand on opère sur les résidus d'opération.

Les plombs qui en proviennent ayant concentré une assez forte dose d'antimoine, sont

traités pour la seconde fois, c'est-à-dire désargentés à nouveau, car ils retiennent quelquefois d'assez fortes teneurs en argent.

Les plombs de *Stolberg*, qui passent le type de 5 pour 100 d'antimoine et d'arsenic, exigent deux jours de raffinage, au lieu de 24 heures.

Au *Bleiberg*, d'après M. Gillon, professeur de métallurgie à l'université de Liège, le traitement de 1000 tonnes de galènes pauvres en argent, fournit 5^t,425 de plombs bruts à 258 grammes à la tonne, n'ayant aucun besoin de raffinage préalable, et 245^t,81 de *plombs antimonieux*, qu'il faut raffiner; plus enfin 18^t,11 de *plombs laques* (soit 25 1/8 pour 100 du plomb total, tenant 15 pour 100 d'antimoine), sans traitement ultérieur.

Le raffinage des 245^t,81 ci-dessus indiquées fournit 217^t,47 de plomb dulcifié et 27^t,51 de crasses à retraiter (12,44 pour 100). Le coût de l'opération de raffinage est estimé à 88 francs, soit à 0^{fr},52 par tonne de plomb à raffiner : la tonne de houille coûte au *Bleiberg* seulement 7 francs.

591. Citons un autre exemple, d'une usine de *Carthagène* (Espagne), traitant 15 tonnes par 48 heures au réverbère : le prix du charbon est de 57 francs la tonne.

La *main-d'œuvre* se compose par 24 heures de 2 ouvriers à 2 francs chaque.	4 fr.
Le *combustible* représente 80 kil. par tonne et par 24 heures, soit pour 15 tonnes à 57 francs la tonne	44^{fr} 40
	48^{fr},40

La durée de l'opération étant de 48 heures, ce prix doit être doublé : cela fait donc, 96^{fr},80 pour 15 tonnes, soit 6^{fr},455 par tonne.

Les crasses produites varient en poids de 4 à 5 pour 100 du plomb à raffiner.

Le prix d'Espagne est 20 fois plus fort que celui de *Bleiberg;* la houille y est, il est vrai, 5 fois plus chère, mais c'est surtout le temps de raffinage préalable qui est beaucoup plus grand.

592. Citons enfin le prix de *Newcastle-on-Tyne*, où le charbon de terre était jadis à 5 sh. 50 la tonne, et aujourd'hui à 4 sh., soit 5 francs la tonne, et où l'on opérait sur des plombs argentifères à 30 onces anglaises à la tonne, soit 0^k,946 à la tonne française [1].

1 tonne de plomb d'origine espagnole coûte (*Dictionnaire du Dr Ure*), pour la *calcination:*

Salaires	1^{sh},93
Charbon : 2 hwg = 137^k,16. .	0 ,54
Réparations	0 ,04
Total	2^{sh},51

ce qui en francs (à 25 francs la £ sterling) équivaut à :

Salaires.	2^{fr},412
Charbon (137^k,16) . .	0 ,675
Réparations	0 ,050
Soit. . . . ,	5^{fr},157 par tonne de plomb d'œuvre.

Les prix cités par MM. Luce et Rozan par tonne de plomb brut, pour l'épuration, dans la cristallisation ordinaire à bras, est de 4^{fr},60 pour Marseille.

1. La tonne anglaise est de 1015 kilogr.; la française est donc les 96,5 pour 100 de l'anglaise (différence 1,5 pour 100).

593. Voici donc 4 types qui diffèrent considérablement :

$0^{fr},52$ par tonne, au *Bleiberg*, avec du charbon à 7 francs la tonne.

$5^{fr},15$ par tonne, à Newcastle chez M. Pattinson, avec du charbon à 5 fr.

$4^{fr},60$ — à St-Louis-lès-Marseille, chez MM. Luce et Rozan (Marseille) : charbon à $27^{fr},44$.

$6^{fr},45$ — à Carthagène, en *Espagne* : charbon à 57 fr.

Le prix varie donc du chiffre $0^{fr},52$ de *Bleiberg* au décuple en *Angleterre* et à 50 fois ce prix à *Marseille*, par tonne de plomb, à cause du prix du charbon et de la durée de l'opération, c'est-à-dire du degré d'impureté.

594. Pour juger d'une façon générale la question du raffinage préalable, il faut faire intervenir des prix moyens, si bien, pour la juger dans un cas donné, il faudra y introduire la main-d'œuvre et le combustible local, plus la durée.

En remarquant que le prix de $10^{fr},75$ s'applique à des plombs très antimonieux, nous pouvons, comme type général, admettre la formule suivante, où ce prix est écarté :

Salaires : (4 fr. en Espagne, 2 fr. 40, etc., en Angleterre) : $1^{fr},80$.

Réparations : $0^{fr},05$.

Combustible : (80 kil. à Bleiberg et en Espagne, et 157 kil. en Angleterre) : 100 kil. moyenne, au prix de n francs la tonne : $0^{fr},10\ n$.

Ce qui peut s'écrire : $1^{fr},80 + 0,10\ n$ (VI).

C'est la formule que nous adopterons pour le Raffinage préalable.

Cette formule, si on la vérifie, donne, à cause des variantes de main-d'œuvre et de la durée :

Pour Newcastle :	$1,80 + 0,50 = 1^{fr},30$	au lieu de	$2^{fr},56$
Marseille :	$1,80 + 3,10 = 4^{fr},90$	au lieu de	$4^{fr},60$
Espagne :	$1,80 + 3,70 = 5^{fr},50$	au lieu de	$6^{fr},45$
Bleiberg :	$1,80 + 0,07 = 1^{fr},87$	au lieu de	$0^{fr},52$

Remarquons que, sauf le cas de Bleiberg (chiffre qui paraît bas), les types de la formule sont plutôt exagérés en moins, — ce qui, dans les comparaisons ultérieures que nous ferons avec les procédés de zingage, sera plutôt en faveur des procédés de cristallisation.

595. En résumé, les plombs bruts qui sortent naturellement purs de la fonderie peuvent échapper à l'opération du raffinage préalable ; c'est le cas des plombs provenant des alquifoux, des galènes à cristaux octaédriques ou cubiques, à larges facettes, des carbonates de plomb : tous minerais en général peu antimonieux et peu riches en argent. Lorsque au contraire les galènes sont à petites facettes (œil-de-perdrix), fines, accompagnées d'antimoniures, d'arséniures, de bournonites, de falherz, de blendes, de pyrites (simples, arsenicales ou cuivreuses), le plomb qui vient de la fonte est un véritable alliage complexe, à proportions variables de métaux, et le nettoyage ou raffinage préalable est de rigueur, à moins qu'on ne se décide volontairement, comme par exemple à *Tarnowitz*, à retenir dans les plombs-mères ou culots liquides de la cristallisation, toutes les impuretés qui s'y concentreront dans le courant du travail et se présenteront en totalité ou en grande partie à la coupelle, à des teneurs bien autrement élevées, que si le raffinage préalable avait été fait. M. Pattinson raffinait toujours les plombs antimonieux, surtout les plombs espagnols, avant de les soumettre à son système de cristallisation.

Il n'est donc pas douteux que le raffinage préalable est toujours convenable, quand on a des plombs impurs à traiter. La cristallisation que produit le refroidissement lent du plomb brut, produit le groupement des molécules homogènes du mé-

tal sous forme de cristaux, dans la masse où le métal est dominant : il y a par suite dans les résidus, véritables plombs-mères ou culots liquides, non cristallisés, élimination de toutes les substances hétérogènes au plomb, y compris l'*argent*, qui fait partie de ses substances. A la coupellation *C*, sous forme d'*abzug*, d'*abstrich*, de *litharges* impures, le dernier culot de la cristallisation ou plomb riche fournira alors la plus grande partie des impuretés concentrées en route à chaque coup de cristallisation, et ces matières avec le reste des autres résidus se retrouvent finalement dans l'opération *D*.

De ce qui précède, on peut déduire ceci : si le plomb est *pauvre* en argent, le raffinage peut généralement se supprimer, parce que les plombs sont alors assez purs : *pauvreté* semble être presque toujours synonyme de *pureté*.

Nous appelons *pauvres*, avec M. Grüner, dont nous suivons la classification, les plombs qui arrivent au-dessous de $0^k,500$ à la tonne ; *riches*, ceux qui dépassent $2^k,500$ à la tonne et *moyens* ceux qui contiennent de $0^k,500$ à $2^k,500$ à la tonne.

Si le plomb est riche, il est presque toujours *impur* et, dans ce cas, *richesse* semble être aussi synonyme d'*impureté*. Le *raffinage* préalable est alors obligatoire, sous les peines ci-dessus indiquées. La question peut quelquefois être douteuse pour les plombs moyens, mais de basse teneur seulement.

B. *Cristallisation proprement dite.*

396. *α.* **Manipulations.**

Nous n'avons rien à ajouter sur ce point, toutes les explications nécessaires ayant été données au Chap. II, Section 2, 1re Partie.

Nous dirons seulement qu'en Angleterre, où est né le pattinsonnage, on corrige les fautes commises dans le travail de la batterie, en faisant reculer tous les culots d'un double rang, et tous les cristaux d'un rang vers la chaudière du riche.

397. *β.* **Appareils.**

Au même endroit, nous avons indiqué les divers détails relatifs aux chaudières et batteries : nous n'insistons point.

398. *γ.* **Coût.**

Les chiffres de l'usine de Pattinson à Newcastle sont les suivants, d'après le Dr Ure :

100 tonnes de plomb brut raffiné fournissent 92 tonnes de plomb à cristalliser. Le coût de la cristallisation de 1 tonne de plomb raffiné est, avec la tonne de charbon à 4 shellings, soit 5 francs, comme suit :

Salaires.	£ st. 0 — $9^{sh},45$	En francs : *Salaires*. . . .	$11^f,81$
Charbon (4 hunderweigt).	0 — $0^{sh},80$	*Charbon* (200^k).	$1^f,00$
Réparations.	0 — $0^{sh},20$	*Réparations*.. .	$0^f,25$
	£ st. 0 — $10^{sh},45$	Total : francs.	$13,06$ [1]

1. Comme la tonne anglaise est de 1015 kilog., le coût de la tonne de 1000 kilog. serait de $12^{fr},86$ en réalité.

Nous négligerons cette différence de $0^{fr},20$, pour conserver toute leur originalité aux chiffres de l'auteur anglais ; la différence, dans l'ordre d'idées que nous suivons, est insignifiante.

C'est certes le type le plus économique réalisé pratiquement.

399. A la page 61 du mémoire de M. Grüner se trouvent consignés les prix de revient de diverses usines : nous les réunissons dans le tableau ci-après, en mettant en évidence le prix du combustible par tonne : nous ajoutons aux données de M. Grüner quelques chiffres pour d'autres usines, d'après les résultats qui se déduisent du même mémoire, de celui de MM. Luce et Rozan cité, et de nos renseignements personnels.

	COUT DU PATTINSONNAGE A BRAS DANS LES USINES DE DÉSARGENTATION SISES A :					
	FREYBERG (Saxe)	ROUEN (France)	STOLBERG (Belgique)	TARNOWITZ (Hongrie)	NORD de l'Angleterre	MARSEILLE
	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.	fr.
a. *Salaires*	5,67	6 »	5,60	7,50	11,81	13,68
b. *Combustible*	5,55	6,25		3,20	1 »	10,51
c. *Réparation des chaudières*	1,60	1,75	3,20 2 »	2 »	0,24	6,15
d. *Outils*, etc.	0,70	1 »	1,40	1,45	0,25	
TOTAL PAR TONNE.	fr. 13,52	fr. 15 »	fr. 12,20	fr. 14,15	fr. 13,30	fr. 30,34
Le prix de la houille est d'ailleurs de.	fr. 22 » la T.	fr. 25 » la T	fr. 16 » la T.	fr. 16 » la T.	fr. 5 » la T.	fr. 27,45 la T.

Avec ces données, il nous semble que la formule générale du coût du *pattinsonnage à bras* peut s'établir comme suit :

Salaires (moyenne de 13 fr. 68 et 5 fr. 67)	9f,64	
Combustible, n étant le prix de la tonne : 0,25 n		(250 kil.)
Réparations et usure	2f,09	
Outils, etc.	1f,00	
Total : francs. . . .	12,73	(constante.)

Ce qui donne la formule du prix de revient moyen par tonne du pattinsonnage à bras : $12,73 + 0,25\,n$ (VII).

C. *Coupellation.*

400. α. **Manipulations.**

Nous avons dit au Chap. II, 1re Section, en détail ce qui concerne les manipulations pour l'opération de la coupelle sur les culots riches.

401. β. **Appareils.**

Nous avons décrit au même endroit les appareils en usage pour la coupellation. Dans le pattinsonnage, on se sert en général de la coupelle anglaise.

402. γ. **Coût.**

Nous avons également présenté à ce même endroit les chiffres du coût et tiré la formule générale (V) de ce travail : $2,113 + 0,065n$.

D. *Travail des résidus.*

403. α. **Manipulations.**

Le travail des résidus du pattinsonnage est important. Ces résidus sont :

1° Les crasses du *Raffinage préalable* des plombs contenant : fer, antimoine, arsenic, cuivre, etc. ;

2° Les crasses provenant de la *refonte* de chaque chaudière à cristalliser, appelées généralement sous-oxydes de plomb noirs ; les écumes noires du lingotage y sont à ajouter ;

3° Les *abzug*, *abstrich*, *litharges*, pauvres et riches, de la coupelle. Dans beaucoup d'usines, on a l'habitude de mêler toutes ces crasses : c'est un tort ; il vaut toujours mieux opérer par séries identiques, de façon à isoler les produits antimonieux (antimonieux et zingueux dans les usines qui se servent des deux procédés : pattinsonnage et zinc), des produits oxydés purs et les sous-diviser même comme teneur d'argent ; enfin

4° Les scories des fours de réduction et les fonds de coupelle.

M. Pattinson indique la proportion de 34ᵗ de crasses riches pour 100ᵗ de plomb brut, dont 8ᵗ de litharges. Le travail de ces résidus se fait au four à réverbère ; mais les scories de l'opération, généralement encore assez riches en plomb, doivent repasser au four à manche avec les fonds de coupelle imprégnés de litharges, intraitables au four à réverbère.

Le rendement moyen au réverbère sur les litharges et oxydes peut s'estimer à 70 pour 100, quelquefois 75 pour 100 de plomb, qu'il faut, bien entendu, raffiner et désargenter à nouveau, à cause d'une teneur suffisamment élevée en argent. Le reste de la teneur en plomb se retrouve dans les scories du four à réverbère et dans les fumées de la galerie de condensation : toutes deux passent au traitement du four à manche, d'où viennent en général les plombs laques.

404. β. **Appareils.**

Les fours à réverbère et à manche en usage sont des appareils identiques à ceux employés dans toutes les fonderies de plomb : nous n'insistons donc point et renvoyons pour tous détails le lecteur à la *Métallurgie du Plomb*.

Nous dirons cependant que, dans les usines exclusivement de désargentation, ni le four *Pilz*, ni le four de la *Pise*, ni le four *Rachette* ne sont en usage, pour four à cuve, à moins que la désargentation ne soit une annexe d'une fonderie où ces fours sont en exercice ; le four *castillan*, plus ou moins bas, est généralement l'appareil employé

En *Angleterre*, c'est le four *écossais*, qui tend cependant à disparaître ; car il ne sert économiquement que pour des matières fort riches en plomb, et travaille difficilement les scories, même légèrement zingueuses.

405. γ. **Coût.**

Le coût signalé par le docteur Ure pour Newcastle est le suivant, par tonne de résidus traités au réverbère :

Salaires : £ st.	2sh,50	Salaires : en fr.	3fr,15
Charbon : 3 hwght. à 4 sh. . la tonne : 150 kilg. . . .	0sh,60	Charbon : 150 kilg. à 5 francs la tonne.	0fr,75
Réparations :	0sh,15	Réparations :	0fr,16
Total . . .	3sh,25	Total.	4fr,04

ce qui correspond, par tonne de plomb brut, à raison de 34 pour 100 :

Salaires : en francs.	1fr,06
Combustible : 50 kil. à 5 francs la tonne . .	0 ,26
Réparations :	0 ,05
Francs. . . .	1fr,37

et ce qui, en généralisant, peut s'écrire en formule comme suit :

$$2,11 + 0,05\, n.$$

M. Ure ne calcule rien pour le traitement des résidus au four à manche, ce qui est un oubli.

406. Les chiffres sont donnés par MM. Luce et Rozan, pour le pattinsonnage courant à bras de Marseille, comme suit :

a. Travail du four à réverbère de 45t,70 environ de résidus, produits par 100 tonnes de plomb brut d'origine :

Salaires :	1fr,69	
Combustible . 145 kilg. de houille à 27fr,44. . .	3fr,97	6fr,10
Divers :	0fr,44	

b. Travail des scories fonds de coupelle et fumées, au four à manche ou à cuve :

Salaires :	1fr,73	
Combustible[1] : 100 kilg. de houille à 27fr,44 la t.	2fr,75	5fr,50
Divers :	1fr,02	
Total.		11fr,60

ce qui peut s'écrire en formule générale comme suit :

$$4,88 + 0,245\, n.$$

407. Nous appliquerons la formule suivante, moyenne déduite du Travail des résidus, dans les deux procédés à bras et à vapeur de Marseille, car il est le même (Voir plus loin). Dans le procédé à la vapeur, la quantité d'oxydes engendrés est, il est vrai, moindre que dans le procédé à bras. L'opération du four à manche étant oubliée dans le calcul de l'usine Pattinson, la formule qu'on en tirerait serait incomplète. Pour éviter la complication de deux formules, nous prendrons la moyenne des deux [2], qui est :

$$5,585 + 0,165\, n. \quad \text{(VIII)}$$

1. Nous convertissons le coke en valeur de houille. Pour établir ce chiffre, nous avons divisé la dépense en francs par le prix de la houille.

2. $4,88 + 0,245\, n$; Formule (pour la vapeur, qu'on trouvera plus loin (435)) $1,89 + 0.085\, n$ } Somme : $6.77 + 0.330\, n$, dont la moitié est :

$$3,385 + 0.165\, n.$$

Cette formule nous servira également pour les opérations de réduction des crasses zingueuses oxydées ou non, etc., qui s'exécutent aux fours à réverbère et à manche, pour les nombreux procédés au zinc qui emploient également cette voie.

D. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

408. **1° Retours d'opérations.**

On néglige quelquefois, dans les calculs du prix de revient des usines, les frais occasionnés par les retours d'opérations, c'est-à-dire le coût du travail ultime exigé par les plombs provenant des résidus et ramenés ainsi de nouveau à l'état de matière première. Par exemple, dans le prix de revient comparatif que donnent dans leur mémoire MM. *Luce et Rozan*, de la cristallisation par la vapeur et du pattinsonnage, les frais de la cristallisation, ceux de la coupellation, ceux du travail des résidus au four à réverbère et au four à manche sont calculés; mais les plombs, produits par ces deux derniers appareils et qui sont à désargenter à nouveau, ne figurent point dans le compte : cela ne porte pas à conséquence, dans ce cas particulier, comme résultat de comparaison entre les deux variantes, parce que les retours sont à peu près les mêmes ; mais le prix définitif demeure incomplet. Le prix de revient réel se compose du prix de revient primordial ainsi déterminé, augmenté du même prix de revient appliqué au tant pour cent de plombs produits en retour, c'est-à-dire devant retourner à la désargentation.

Pour plus de clarté : soit 5000^t le plomb brut élaboré ; soit 150 000 fr. le prix de revient direct de ces 5000^t. Le plomb produit par les résidus est 130^t, au four à réverbère, 295 tonnes au four à manche ; les premiers tiennent (la teneur est de 1^k,250 d'argent par tonne de plomb brut) 0^k,900 à 1300 grammes d'argent, soit en moyenne : 1000 grammes à la tonne, et les seconds le même titre, à peu de chose près.

Il y a donc à retraiter 425^t de plomb, à 1000 grammes en moyenne à la tonne, c'est-à-dire tout près du dixième.

Le prix de revient de 150 000 fr. devra donc être augmenté de 1/10, soit de 15 000 fr. pour faire la part de ce traitement subséquent.

Si nous examinons la répartition du travail dans l'usine de Pattinson, d'après les chiffres du Dr Ure, nous trouvons que :

	100	tonnes de plomb brut
donnent :	92	tonnes pattinsonnées,
	8	tonnes à coupeller,
et	34	tonnes, provenant de la réduction et qu'il faut de nouveau pattinsonner.

C'est donc sur 134 tonnes en réalité qu'il faut faire porter le traitement, et non sur 100^t.

Le rendement moyen pratique ou expérimental ordinaire de 100^t de plomb brut est de : 25 pour 100 du poids du plomb, fourni en plomb de résidus pour le réverbère, à une teneur en argent de 66 pour 100 environ de celle du plomb primitif ; et 10 pour 100 du même poids, en plomb de résidus fourni par four à manche, également à peu près à la même teneur.

409. Soit P le plomb brut d'origine; le prix de revient par tonne, calculé sur P, étant π, le prix de revient définitif devra être par tonne, en acceptant ces moyennes, de :

$$P\pi + \pi(0{,}25\,P + 0{,}10\,P) = \pi \times 1{,}35\,P.$$

En faisant abstraction de la teneur en argent, le prix de revient direct devra donc s'augmenter de 35 pour 100, pour avoir le prix de revient définitif des procédés qui emploient le four à réverbère et le four à manche. Pour le traitement des résidus, ce nombre 0,35 est ce que nous appelons le coefficient de *Retours d'opérations*, et le coefficient 1,35 devra donc multiplier toutes les formules de prix de revient direct trouvées jusqu'ici, étant donné que les deux appareils en question fonctionnent dans le procédé.

Ce coefficient résulte être de 1,30, d'après les chiffres résumés de l'opération décrite par MM. *Luce et Rozan* dans leur mémoire.

En effet, 5 398ᵗ de plomb d'œuvre ont fourni :
1 292ᵗ de plomb au réverbère,
298ᵗ de plomb au four à manche ;

donc, si $P = 5\,398^t$, les retours d'opération, en fonction de P, donnent :

$0{,}24\,P + 0{,}054\,P$, ou $0{,}294\,P$, près de 30 pour 100 du plomb d'œuvre primitif.

Les prix de revient directs des divers procédés de la cristallisation à bras augmentés de 35 pour 100 : tels sont donc les prix de revient définitifs techniques, abstraction faite des frais généraux et des pertes de métaux, bien entendu. Ces prix de revient définitifs techniques, formulés en fonction des variables que nous avons admises, nous seront fournis par la réunion ou somme des diverses formules propres à chaque opération partielle examinée, et de leur comparaison entre elles résultera une formule exacte et nette de tout le procédé métallurgique.

410. **2° Prix de revient du pattinsonnage à bras.**

Réunissons donc les formules successives trouvées pour la cristallisation à bras, et nous formerons le tableau suivant :

1. — PATTINSONNAGE A BRAS.

Avec	Raffinage préalable	1,80 + 0,10 n	P
	Cristallisation	12,75 + 0,25 n	
	Coupellation	2,11 + 0,065 n	
	Travail des résidus	3,385 + 0,165 n	
	Retours d'opérations	0,35 P	
	Somme	27,035 + 0,785 n.	

Sans raffinage préalable :

Cristallisation	12,75 + 0,250 n	P'
Coupellation	2,11 + 0,065 n	
Travail des résidus	3,385 + 0,165 n	
Retour d'opérations	0,35 P'	
Somme	24,605 + 0,648 n.	

SECTION II.

CRISTALLISATION MÉCANIQUE. — PROCÉDÉ BOUDEHEN.

411. Nous choisissons le procédé de M. Boudehen, sur lequel nos renseignements sont assez complets.

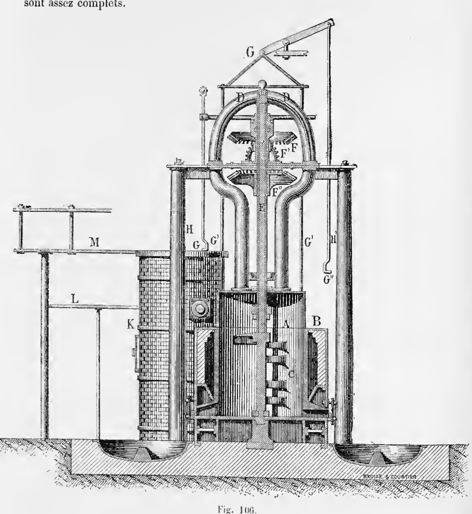


Fig. 106.

L'appareil mécanique de M. Bouheden est représenté fig. 106. Nous empruntons la description du travail au mémoire de M. Grüner.

« Les deux chaudières sont K et A, installées à deux niveaux différents, sur des gradins, de façon que le plomb puisse couler de l'une des chaudières dans l'autre, et du chaudron inférieur dans des lingotières placées dans le sol de l'usine. La chaudière supérieure est placée sur un foyer. Elle ne diffère des chaudières ordinaires que par un tuyau de fond, venu de fonte et pourvu d'un registre qui permet, au moment voulu, la coulée du plomb fondu. La chaudière inférieure est cylindrique et à fond plat; un tuyau partant de ce fond conduit le plomb liquide dans la lingotière. »

B est le massif de la chaudière A coupée, pour laisser voir le mécanisme intérieur; G est l'appareil, manié par la tringle G″, pour élever ou abaisser le chapeau ou cloche, guidé par les tiges G′G″; H,H′ sont les colonnes en fonte qui supportent les engrenages qui donnent le mouvement au batteur mécanique C, dont E est l'axe double, l'un plein, l'autre creux, pour les deux mouvements circulaires de sens contraires; F, F′, F″ sont les roues d'angle et le pignon central, donnant à l'axe les deux rotations inverses, qu'on fait jouer, en maniant l'embrayage commandé par la tige G; D, D est un double tuyau latéral pour l'écoulement des gaz à la cheminée. M et L sont deux balcons aux niveaux des deux chaudières.

« Le plomb brut est mis en fusion dans la chaudière supérieure. Quand il est fluide, on le fait couler dans le chaudron inférieur, où, par le refroidissement, les cristaux se forment. Pour empêcher la solidification du métal contre les parois, et l'agglomération des cristaux entre eux, un double agitateur maintient constamment les grumeaux en suspension. Une cloche couvre le bain pour éviter l'inconvénient des vapeurs plombeuses. L'un des deux agitateurs, en forme d'étrier à branches verticales, rase de très près la surface intérieure du chaudron cylindrique; l'autre, en forme de vis ou d'hélice, est placé dans l'axe du vase et tourne en sens inverse. A l'origine, le travail marche sans peine; le brassage n'exige pas une grande force. Mais bientôt les grumeaux qui se forment augmentent la résistance, et, si l'on n'y prenait garde, les pièces se fausseraient. Pour un seul appareil, il faut un moteur de 5 à 6 chevaux, qui parfois s'arrête, vers la fin, faute de force. Dans tous les cas, on ne peut guère dépasser la proportion de deux tiers de cristaux pour un tiers de plomb fondu; et même il serait peut-être prudent d'appliquer ici le système $m = 2$[1]. Quoi qu'il en soit, dès que les grumeaux ont atteint la proportion voulue, on arrête le mouvement, et on soutire le plomb riche, qui se rend par le tuyau de fond dans la lingotière. »

« Tandis que l'agitateur est en marche, on recharge la chaudière supérieure avec des saumons, de même teneur que les cristaux appauvris du chaudron inférieur; et lorsque ce plomb, ainsi fondu, est suffisamment chaud, on l'amène sur la masse cristalline qui se redissout. On remet alors les agitateurs en mouvement et bientôt les cristaux se forment de nouveau. On continue ainsi, sans interruption, jusqu'à ce que les cristaux aient atteint la teneur limite du plomb marchand[2]. »

412. « A Rouen, avec l'appareil primitif de 9 tonnes par chaudière, et un moteur de 8 à 9 (en dernier lieu 12) chevaux, on faisait dix opérations par 24 heures,

1. « M. Boudehen recommande les rapports 9/25 et 16/25. »

2. « Le pattinsonnage par soutirage du plomb liquide riche, est aussi employé, depuis peu à l'usine de Binsfeldhammer (Stolberg). La disposition adoptée ne diffère de celle dont on vient de parler, que parce que le brassage se fait, à l'aide d'un ringard, par un ouvrier (Note de M. Grüner) ».

et l'on pattinsonnait par mois 110 à 120 tonnes de plomb brut de la teneur de 400 grammes par tonne. Avec des chaudières de 12 tonnes et un moteur de 12 chevaux, on peut aller jusqu'à 12 opérations; mais la marche de l'opération dépend aussi de la teneur des plombs. »

A Holzappel, où l'on traite des plombs de 11 à 1200 grammes, l'appareil de 9 tonnes ne dépassait pas le chiffre de 90 tonnes par mois. Le plomb pauvre est amené à 20 grammes (suivant d'autres données à 569gr à la T.); le plomb riche à 15 ou 20 kilogrammes d'argent (et, suivant d'autres données, à 24kg) à la tonne. Pour la fusion des plombs, on consomme 15 à 16 pour 100 de houille; mais, avec le moteur, la consommation totale est de 25 pour 100. Il faut, pour le travail, cinq ou six hommes le jour et autant la nuit. »

« En résumé, le pattinsonnage mécanique réduit à moitié les frais de main-d'œuvre. Le travail est moins pénible et l'on dépend moins du caprice des ouvriers. Il se produit aussi moins de crasses oxydées, parce que le travail se fait en partie à couvert, ce qui tend à réduire les pertes sur le plomb[1]; par contre, on a en plus l'intérêt et l'entretien d'un appareil de 12 à 15 000 francs. ».

415. Nous avons déjà mentionné l'appareil Worseley; nous n'en dirons que quelques mots.

L'appareil de M. Worseley, perfectionné par M. Jordan, consiste en deux chaudières, munies toutes deux, à leur partie inférieure, d'un canal d'écoulement fermé par des tampons à clef ou à coins; l'ouverture peut être dégagée facilement, à la volonté de l'ouvrier, en enlevant un peu de terre glaise, que généralement on introduit en avant de la plaque de fermeture, dans le canal de coulée. Au besoin, un léger feu de charbon, destiné à réchauffer le plomb figé près du tampon, est employé, si cela est nécessaire, pour produire l'écoulement du métal.

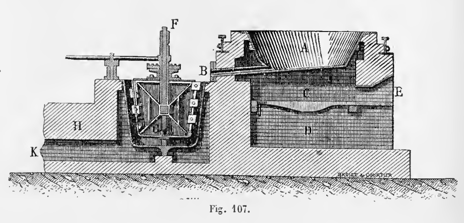


Fig. 107.

La fig. 107. représente les deux chaudières Worseley; dans la chaudière de droite A, située en contre-haut de celle de gauche B, on fond le plomb brut et on l'écume. On

1. « M. Boudehen assure même que les plombs ordinaires peuvent être pattinsonnés, par ce procédé, sans raffinage préalable » (Note de M. Grüner).

le laisse alors couler dans la chaudière de gauche, garnie d'un batteur ou agitateur mécanique, figuré en F et destiné à remplacer le travail des outils de l'ouvrier cristalliseur. Ce batteur, fonctionnant en même temps qu'on fait des aspersions d'eau, provoque la formation des grumeaux ou cristaux : le culot riche, liquide, est coulé au dehors dans des moules, sous forme de pains, lorsque la quantité de ces cristaux représente les 2/3 du bain (si toutefois on a choisi $m = 3$).

H, est le massif de maçonnerie; E, le foyer; C, la grille; D, le cendrier; K, le canal des fumées et gaz de la combustion.

Un levier manié à la main permet d'arrêter le mouvement du batteur, mis en action par une machine à vapeur. On trouvera dans la Métallurgie du Dr Percy des détails sur ce travail exécuté en Angleterre. Comme il ressemble en tous points à celui de M. Boudchen, que nous avons décrit, nous n'insistons pas.

Passons maintenant en revue les diverses opérations du procédé Boudehen.

A. *Raffinage préalable.*

414. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.** — γ. **Coût.**

Nous avons décrit les manipulations et donné le coût du raffinage préalable dans la section précédente : toutes les données sont applicables dans ce procédé, lorsqu'il ne s'affranchit pas dudit raffinage, ce qui est l'ordinaire.

B. *Cristallisation proprement dite* (*mécanique*).

415. α. **Manipulations.**

Elles ont été indiquées (411).

416. β. **Appareils.** L'appareil a été décrit et représenté (411).

417. γ. **Coût.**

Nous admettons les chiffres indiqués par M. Gruner (p. 65), dans son Mémoire sur l'état actuel de la Métallurgie du plomb, pour l'usine de MM. Laveissière, à Rouen, complétés par ceux recueillis par nous-même, à Holzappel.

a) Salaires.	3 fr.	= 250 kil. à 25 fr. la tonne.
b) Combustible (machine comprise). . .	6fr,25	
c) Réparations des chaudières	2 »	
d) Outils, etc.	0 ,75	
Total.	12fr,00,	

La main-d'œuvre est diminuée de moitié sur celle du pattinsonnage à bras
Formule :

$$5,75 + 0,25\, n. \text{ (IX)}.$$

C. *Coupellation des plombs riches.*

418. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.** — γ. **Coût.**

Mêmes résultats que dans le pattinsonnage à bras.

D. *Travail des résidus.*

419. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.** — γ. **Coût.**
Mêmes résultats que dans le pattinsonnage à bras.

E. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

420. Mêmes réflexions que pour le pattinsonnage à bras (408).

421. En réunissant les formules successives trouvées, nous formerons le tableau suivant

II. — Pattinsonnage mécanique. — Procédé Boudehen.

Avec	Raffinage préalable	1,80 + 0,10 *n*	P
	Cristallisation	5,75 + 0,25 *n*	
	Coupellation	2,11 + 0,065 *n*	
	Travail des résidus	5,585 + 0,165 *n*	
	Retour d'opérations	0,55 P.	
	Somme	17,610 + 0.785 *n*	
Sans	Raffinage préalable		P′
	Cristallisation	5,75 + 0,25 *n*	
	Coupellation	2.11 + 0,065 *n*	
	Travail des résidus	5,585 + 0,165 *n*	
	Retour d'opérations	0,55 P′.	
	Somme	15,18 + 0,648 *n*.	

SECTION III.

CRISTALLISATION A LA VAPEUR. — PROCÉDÉ LUCE ET ROZAN.

422. L'appareil de MM. Luce et Rozan est décrit dans *les Annales des Mines*, tome III, 1875, par les auteurs eux-mêmes. Il est représenté fig. 108, en perspective. Il a fonctionné à Saint-Louis-lès-Marseille, à Pongibaud, à la Pise, en Angleterre, à Przibram, à Carthagène, (Espagne), etc.

Le travail et le prix de revient sont décrits et examinés par les auteurs dans leur mémoire; nous remplaçons leur description par celle qu'en a donnée plus succincte, récemment, dans le journal anglais *The Iron*, M. Norman. C. Cookson. Comme elle émane de l'un des principaux désargenteurs de Newcastle-on-Tyne, par conséquent d'une personne très compétente dans la question, qui se sert couram-

ment de cet appareil dans ses importantes usines, et depuis plusieurs années, nous en donnons ci-après la traduction.

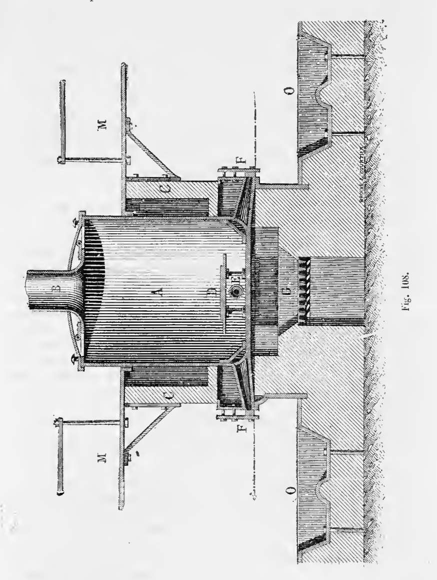


Fig. 108.

A, est la chaudière; B, le tuyau d'échappement des gaz de la chaudière; M, le balcon des ouvriers pour le service du chargement, etc.; C, le massif de la chaudière; G, le foyer; F, F, les tuyaux d'écoulement des culots dans les lingotières O, O, fixées dans le sol, et recevant les culots d'un poids de 2500 à 3000 kilog.; E, est le tuyau d'adduction de la vapeur; D, la plaque contre laquelle la vapeur choque et se répartit en éventail circulairement dans le bain.

425. Voici ce que dit M. Cookson :

« Au lieu d'une batterie, comme dans le système *Pattinson*, on n'emploie ici que deux chaudières, l'une supérieure et l'autre inférieure : cette dernière est agencée de telle sorte qu'elle puisse aisément recevoir le plomb qui lui vient de la supérieure par un tuyau, et que son fond soit à 12 ou 15 pouces (30 à 40 cent.) en contre-haut du niveau du sol ; sa capacité doit être double de celle du haut : les types de chaudières inférieures, qu'on construit actuellement, correspondent à une contenance de 36 tonnes de plomb. »

« Autour de chacune de ces chaudières règne une plate-forme qui permet aux ouvriers, au nombre de deux seulement par appareil, de manœuvrer facilement, lors du chargement, écumage, etc. La chaudière supérieure est à l'air libre, sans couvercle, tandis que l'inférieure est fermée par des portes en tôle armées de charnières ou gonds ; ces portes laissent passer par leur centre un tuyau qui conduit les fumées, dont il sera question ci-après, aux condenseurs. »

« Une grue à vapeur ou hydraulique, installée à proximité des appareils, fait le service des deux chaudières ; et de grands moules ou récipients, qui sont destinés au plomb qui s'écoule de la chaudière inférieure, sont disposés sur les côtés. Le plomb à cristalliser se charge avec la grue dans la chaudière supérieure, où on le fond et on l'écume pour le nettoyer de ses impuretés : ceci fait, on laisse couler le plomb dans la chaudière inférieure, en ouvrant le robinet ou valve de décharge. »

« Dans cette chaudière se trouvent les cristaux d'une opération précédente, à la teneur en argent convenable pour l'opération. On procède à un second écumage, quand tout le plomb mélangé est fondu. On introduit alors un courant de vapeur pour conserver au plomb l'homogénéité et empêcher l'adhérence des croûtes de plomb qui se figent lors de la cristallisation ; pour que ce jet de vapeur se distribue avec régularité dans la chaudière, on garnit le tube adducteur d'un disque qui produit une répartition convenable des filets de vapeur dans toute la masse du bain de plomb. »

« Pour aider et activer rapidement la formation des cristaux, on fait jouer en même temps à la surface du bain de petits jets d'eau. Il semblerait que ceci dût faire figer le plomb très vite, mais l'action véhémente et calorifique de la vapeur intervient pour produire une constitution régulière de cristaux. »

« Dans l'ébullition produite par la vapeur, de petites masses de plomb sont projetées et viennent se plaquer aux portes de la chaudière et aux bords supérieurs. De temps en temps, un ouvrier, après avoir fermé les valves et robinets, soulève les portes, les nettoie des plaques de plomb solidifié adhérentes et les rejette dans la chaudière. »

« Un peu de pratique permet à un ouvrier ordinaire de savoir quand les deux tiers de la masse sont transformés en cristaux, tandis que l'autre tiers demeure encore liquide. »

« Le moment venu, ce n'est pas par cuillerées, comme dans le système *Pattinson*, qu'on enlève les cristaux ; mais on les laisse à sec sur un filtre métallique en tôle percée, établi au fond de la chaudière, en faisant couler au dehors dans de grands moules coniques le culot ou le plomb liquide enrichi. Un anneau de fer qui s'engage dans la masse des culots de plomb riche, lorsqu'elle est refroidie, permet

d'accrocher à la grue ces blocs et de les déposer à la réserve [1]. Pour donner une idée de la rapidité du procédé, il suffira de dire que, depuis le moment où le plomb fondu passe dans la chaudière inférieure jusqu'au moment où la cristallisation du plomb pauvre est effectuée et qu'on va lingoter le plomb riche en culots, il ne faut que 30 à 40 minutes, pour une chaudière de la contenance de 36 tonnes. »

Quant au temps nécessaire pour le moulage du plomb riche, il faut 8 minutes : c'est donc 1 heure seulement qu'exige le travail, depuis l'admission de la vapeur jusqu'à la fin du moulage des culots. »

« La quantité de plomb éliminée ainsi à l'état de culots est remplacée, dans la chaudière inférieure, par du plomb fondu d'avance dans la chaudière du haut, et au même titre en argent que les cristaux restés sur la plaque filtrante. »

« L'opération continue ainsi par manipulations successives, jusqu'à ce qu'on arrive au plomb pauvre cristallisé, qu'on coule en saumons pour plomb marchand. »

« Les gros blocs ou culots de plomb riche, partiellement élaborés, sont placés en rond autour de la chaudière, à l'aide de la grue et introduits ensuite à tour de rôle dans la chaudière supérieure, suivant leur titre en argent et à mesure des besoins, jusqu'à ce que les derniers plombs riches ainsi obtenus arrivent à la teneur en argent convenable pour la coupelle. »

« Ce procédé présente, en outre de l'économie du travail, de grands avantages. En premier lieu, après avoir tenu compte du combustible qu'exige le service de la grue et de la vapeur pour la cristallisation, on constate une grande économie de houille, car cette dépense ne s'élève qu'au tiers de celle qu'il faut dans le système Pattinson à bras. »

« Un autre avantage, c'est que la vapeur, en outre des effets mécaniques ci-dessus indiqués, produit une action chimique. Presque tous les plombs riches contiennent des impuretés, telles que : cuivre, arsenic, fer et antimoine. Dans le système Pattinson, tous ces métaux étrangers doivent s'extraire ou se séparer par le raffinage préalable (*calcination*), avant de les cristalliser, tandis que dans le système Luce et Rozan, ils sont rapidement oxydés, s'ils sont en proportion modérée, comme cela arrive pour la plupart des plombs anglais et espagnols : leur présence est même un avantage, parce que, s'il existe un peu de cuivre ou d'antimoine dans le bain, cette proportion a pour effet d'empêcher ou du moins d'amoindrir l'oxydation du plomb. »

« Quelques poussières de plomb et d'autres oxydes s'échappent de la chaudière inférieure durant l'opération ; mais, grâce aux condenseurs qui communiquent avec la chaudière par le tube central des portes ou couvercles, ces poussières sont recueillies : ce sont des matières très chargées en cuivre et antimoine, presque noires, tandis que la couleur du plomb oxydé est jaune. En résumé, les avantages du procédé *Luce et Rozan* sur le système *Pattinson* sont :

« 1° Économie de 66 pour 100 de combustible;

« 2° Économie du raffinage préalable des plombs bruts;

« 3° Économie de 66 pour 100 de la main-d'œuvre.

« Cette méthode a toutefois aussi ses désavantages, comme, par exemple, la néces-

1. « Ce sont les *stocks froids* et *chauds*, dont nous avons eu occasion de nous occuper plus haut (324).

sité d'une plus grande surface de terrain pour les appareils [1] et les frais constants de réparations et de renouvellement de chaudières, qui se cassent facilement, quoique cependant l'expérience, acquise depuis ces dernières années, ait permis de diminuer notablement les avaries. » (*Iron.*) 1881. N°s 445 *et* 450.

Cet article est précédé d'une description de la cristallisation à bras de l'usine Pattinson et suivi de celle du procédé au zinc par sublimation, tel qu'il est pratiqué à *Newcastle*, dans l'usine de MM. *Locke* et *Blackett et C°*, où l'on raffine les plombs zingueux au réverbère. Nous avons déjà cité la partie de l'article de M. Cookson, relatif au travail au zinc, chez MM. *Locke et Blacket et C°* (355). Il se termine ainsi :

« Des trois procédés décrits, celui qui laisse le plomb le plus doux, le plus fin et le plus estimé sur le marché est celui que donne le procédé Luce et Rozan ».

Nous acceptcrons donc pour le pattinsonnage à la vapeur les données de M. Cookson, comme étant les plus favorables, pour apprécier le coût de cette méthode.

A. *Raffinage préalable.*

424. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

Il est presque toujours supprimé, l'opération de cristallisation par la vapeur d'eau donnant lieu, ainsi qu'il vient d'être dit, à une épuration active et spéciale.

Mais l'épuration se fait sur les plombs provenant des opérations de retour, qui se sont chargés d'antimoine et des autres impuretés du plomb fondu : elle se fait alors au four à réverbère.

425. γ. **Coût.**

La formule : $1{,}80 + 0{,}10\,n$ (VI) nous servira dans ce cas (394).

B. *Cristallisation proprement dite (à la vapeur).*

426. α. **Manipulations.**

Elles ont été décrites (423) par M. Cookson. Le lecteur en trouvera du reste une description détaillée faite par les auteurs, dans le tome III, 1873, des Annales des Mines.

427. β. **Appareils.**

Nous les avons représenté (422) et décrit.

428. γ. **Coût.**

Si nous admettons les économies indiquées par M. Cookson sur le pattinsonnage à bras de Newcastle, nous trouvons :

a) Salaires :	5^{fr},90
b) Combustible :	0 ,55
c) Réparations des chaudières :	5 »
d) Outils :	0 ,25
Total.	7^{fr},48, au lieu de 13^{fr},30

Soit 56 1/4 pour 100 de rabais, sur le pattinsonnage à bras.

1. MM. *Luce* et *Rozan* dans leur mémoire indiquent et croyent le contraire: une batterie de 11 à 12 chaudières ordinaire, avec ses galeries de chauffage, etc. occupe à peu près la même surface de terrain.

MM. Luce et Rozan dans leur mémoire cité, donnent les chiffres suivants :

Main-d'œuvre :	7^fr^,45
Combustible : (221 kilog. houille)	6 ,95
Ruptures, etc. :	1 ,64
Divers, outils :	0 ,81
Total.	16^fr^,85 (α)

par tonne de plomb traitée ; c'est plus du double du chiffre que nous tirons de M. Cookson.

Ce chiffre, comparé au pattinsonnage à bras dans les mêmes conditions, à Marseille, de 30^fr^,54 par tonne de houille, accuse 50 pour 100 environ d'économie, comme ci-dessus.

D'après ces derniers résultats :

La main-d'œuvre de 13^fr^,68 (599) descend à 7^fr^,45	} soit 50 pour 100 environ d'économie.
Le combustible de 10^fr^,51	— à 6^fr^,95	soit 50 pour 100 —
Les usures et outils de 6^fr^,15	— à 2^fr^,45	soit 16 pour 100, ce qui diffère encore

notablement des chiffres de M. Cookson, qui est plus élogieux que les auteurs eux-mêmes. Des améliorations sont survenues probablement, depuis l'époque de la publication du Mémoire de MM. Luce et Rozan. Le travail dans la chaudière inférieure, à raison de 36 tonnes au lieu de 15, a dû contribuer puissamment à modifier ces chiffres primitifs.

429. En général, la comparaison (en admettant la suppression du raffinage), pour une usine dont le charbon serait d'une valeur n, entre les coûts du vieux procédé à bras et du procédé à la vapeur, donnerait les résultats suivants, toujours d'après les chiffres de M. Cookson :

Procédé à bras.	*Procédé Luce et Rozan.*
1. Raffinage préalable. $1,80 + 0,10\ n$. (VI).	1. Raffinage partiel des retours, dont le prix est compris dans la formule ci-après.
2. Pattinsonnage à bras : $12,75 + 0,25\ n$ (VII)	2. Pattinsonnage à la vapeur : $0,66\ [12,75 + 0,25\ n] = 0,66$. (VII)[1]. $= [9,59 + 0,16\ n]$. (X).
Total : 14^fr^,55 + 0,35 n, pour les deux opérations. (XI).	

Prenons des exemples, d'après ce calcul :

Une usine, en Espagne, où le charbon serait à 25 francs la tonne, ferait le pattinsonnage à bras au prix de : 14^fr^,55 + 0,35 × 25 = 23^fr^,28 ; et, en appliquant les procédés Luce et Rozan :

$$9^{fr},59 + 0,16 \times 25 = 13^{fr},60$$

Différence par tonne : 9^fr^,68, en faveur du procédé à la vapeur.

Les calculs de MM. Luce et Rozan (α) fournissent la formule suivante, savoir :

Raffinage :		0^fr^,93
Pattinsonnage à la vapeur :		
Main-d'œuvre :	7^fr^,45	} 9^fr^,90
Réparations :	1 ,64	
Divers :	0 ,81	
Combustible :	0 ,20 n	(au lieu 221 kil. nous prenons 200 kil.)

1. Quoique ce dernier calcul suppose une économie de 66 pour 100 sur les ruptures de chaudières, outils, etc. (ce qui n'existe pas, au contraire), nous laissons ce chiffre, pour avoir un maximum favorable au procédé Luce et Rozan.

Cette formule peut s'écrire :

$$10{,}83 + 0{,}20\,n.$$

Au prix de : 27fr,45 la houille, elle donne :

$$10{,}83 + 5{,}50 = 16^{fr},35 \text{ par tonne.}$$

La formule (XI) de la cristallisation à bras donnerait, pour le même prix de houille :

$$14^{fr},53 + 0{,}55 \times 27{,}45 = 14{,}55 + 9{,}60 = 24^{fr},15.$$

La différence serait de 7fr,80 par tonne ; mais, en ne supprimant pas le raffinage préalable ou épuration, elle n'est plus alors que de 5fr,60 par tonne.

Nous admettrons la formule (X), tirée des expériences de M. Cookson, puisqu'elle dénote de notables perfectionnements sur le procédé primordial de MM. Luce et Rozan, et parce que ces chiffres tendent à placer la méthode à la vapeur au maximum de valeur industrielle.

C. *Coupellation des plombs riches.*

450. α. **Manipulations.**

Rien à ajouter à ce qui a été dit (Chap. II, 1re Section).

431. β. **Appareils.**

Ce sont les mêmes que ceux qui ont été décrits audit endroit.

432. γ. **Coût.**

MM. Luce et Rozan donnent les chiffres suivants :

La coupellation de 406t,580 tenant 7kg,261 argent (17kg,867 à la tonne, près de 2 p. 100), a coûté :

		Ce qui donne par tonne :	
Salaires :	8.802fr,48	Salaires :	21fr,66
Combustible :	8.405 ,48	Combustible : 661 kil. à 31fr,26	20 ,68
Divers :	1.158 ,06	Divers :	2 ,84
Total.	18.546fr,02	Soit, par tonne	45fr,18

qui peut se représenter, n étant le prix de la tonne de houille, par :

$$\begin{array}{l} 21^{fr},66 \\ 2\ ,84 \\ \hline 24^{fr},50 + 0{,}66\,n \end{array}$$ [1].

Cette formule diffère notablement de la précédente : 11fr,92 + 0,46 n (I) de Pattinson.

C'est le 1/10 de ces chiffres qu'il faut appliquer par tonne de plomb brut, soit :

$$2{,}45 + 0{,}066\,n.$$

1. Rapportant à la tonne de plomb brut d'origine, ces Messieurs donnent les frais suivants pour la coupellation:

Main-d'œuvre :	1fr,63
Combustible :	1fr,56
Divers :	0fr,21
Total.	3fr,40

Le chiffre correspondant pour la coupellation dans le pattinsonnage à bras ressort à 6 fr. 10, par tonne de plomb brut : 2 fr. 50 de plus.

D. *Travail des résidus.*

433. α. **Manipulations.**

Ces résidus sont traités au four à réverbère et au four à manche, de sorte que tout ce qui a été dit (403) est applicable ici : les plombs provenant des résidus sont seuls soumis à un raffinage préalable ou *épuration* (c'est le mot que MM. Luce et Rozan emploient).

1386^t,3 d'oxydes, provenant de 5398^t,61 de plomb d'œuvre à 1^{kg},230 argent, par tonne, ont fourni 1292^t,639 de plomb.

Les résidus n'ont donc donné que 25,67 de plomb pour 100 tonnes de plomb brut traitées. Ce chiffre est presque la moitié de celui du pattinsonnage à bras et de 8 pour 100 moins élevé que le chiffre, spécial à Newcastle, du Dr Ure

434. β. **Appareils.**

Les mêmes que pour le pattinsonnage à bras : le four à réverbère et le four à manche.

435. γ. **Coût.**

Les plombs de résidus donnent lieu à une augmentation de frais, provenant d'un raffinage préalable. Cette opération est estimée ainsi, par MM. Luce et Rozan, sur 406^t,385 :

Main-d'œuvre :	1.371^{fr},06
Combustible :.	2.929 ,30
Réparations diverses :.	752 ,93
	5.053^{fr},29

Le prix de la tonne est donc de 10^{fr},75 par tonne épurée ou raffinée préalablement.

C'est ce chiffre de 10^{fr},75 qu'il faut appliquer, si l'on épure la totalité des plombs bruts avant de les cristalliser. Si l'on n'épure que les résidus, le coût n'est que de 0^{fr},93 par tonne brute d'origine, se décomposant en :

Main-d'œuvre :	0^{fr},25	(La houille à 31^{fr},44 la T.)
Combustible :	0 ,54	
Diverses fournitures et réparations :. . . .	0 ,14	
Total.	0^{fr},93,	

par tonne de plomb brut d'origine : ce prix s'applique bien à 5.398^t,61 de plomb brut traitées, mais on n'en a épuré que 470 tonnes sur ce quantum.

Le traitement des oxydes, pesant 1386^t,3, a coûté les frais suivants, au réverbère .

		Soit par T. de plomb d'œuvre :	
Salaires :	4291^{fr},49	Salaires :.	0^{fr},80
Combustible:	10045 ,40	Combustible: 58 kil. à 31^{fr},80.	1 ,86
Divers :.	1082 ,43	Divers:.	0 ,20
Total	15419^{fr},32	Report.	2^{fr} 86

Report.		2^fr^,86

Le coût au four à cuve ou à manche a été, pour 437 t. de scories, fonds de coupelle, etc. :

Salaires :	0^fr^,56	
Combustible[1] :	0 ,89	1^fr^,78
Divers :	0 ,33	
Total des 2 opérations :		4 ,64

qui peuvent s'écrire en formule générale comme suit :

$$1{,}89 + 0{,}085\ n.\ \text{(XII)}.$$

En comparant les deux formules du Travail des résidus pour le pattinsonnage à bras et le pattinsonnage à la vapeur, on trouve comme différence ou économie en faveur de ce dernier procédé de ·

$3 + 0{,}16\ n$, par tonne de plomb brut, ce qui provient de la moindre quantité d'oxydes engendrés dans ce dernier.

E. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

436. Les retours d'opérations (409) sont de 30 0/0.

437. En réunisssant les formules successives trouvées, nous formerons le tableau suivant :

III. — Pattinsonnage Luce et Rozan, a la vapeur.

Avec	Raffinage préalable.	$1{,}80 + 0{,}10\ n$	P.
	Cristallisation.	$9{,}59 + 0{,}16\ n$	
	Coupellation	$2{,}45 + 0{,}066\ n$	
	Travail des résidus.	$1{,}89 + 0{,}035\ n$	
	Retours d'opérations.	0,30 P	
	Somme	$20{,}449 + 0{,}469\ n.$	
Sans	Raffinage préalable		
	Cristallisation.	$9{,}59 + 0{,}16\ n$	P'
	Coupellation	$2{,}45 + 0{,}066\ n$	
	Travail des résidus.	$1{,}89 + 0{,}035\ n$	
	Retours d'opérations.	0,30 P'	
	Somme	$18{,}109 + 0{,}339\ n.$	

438. Nous plaçons ici une question intéressante :

Que coûte une chaudière à cristalliser dans les divers systèmes que nous venons d'examiner ? La réponse est la suivante :

Nous avons trouvé qu'il faut en moyenne cristalliser 17,50 fois du plomb chargé, c'est-à-dire qu'il faut faire 46,75 chaudières ou coups de pattinsonnage à 10 tonnes, pour 26^t^,66 de plomb traité, ou 17 1/2 coups de pattinsonnage pour une tonne de plomb traité, si le rapport $m = 3$ est maintenu sans erreur de travail.

Nous trouvons, au même tableau (330), qu'on obtient ainsi 23^t^,33 de plomb marchand, soit : 87,5 pour 100 ; 3^t^,33 de plomb riche, soit : 12,5 pour 100. 1 tonne de plomb traité donne donc 875 kil. de plomb marchand et 125 kil. de plomb riche et il faut 17 coups 1/2 de cristallisation pour arriver à ce résultat.

1. Le coke est converti en valeur de houille

a) La formule du pattinsonnage à bras, avec raffinage préalable, donne (410) :

$$\frac{14,55+0,55\,n\,(^1)}{17,5}=0^{fr},84+0,02\;n.$$

b) La formule du pattinsonnage Boudehen, avec raffinage préalable (422),

donne :
$$\frac{7,55+0,55n}{17,5}=0,43+0,02\;n.$$

c) La formule du pattinsonnage à la vapeur (437) :

$$\frac{9,59+0,16\;n}{17,5}=0^{fr},548+0,009\;n,$$

et avec raffinage préalable :

$$\frac{11,59+0,26\;n}{17,5}=0,65+0,015\;n.$$

Si nous supposons le charbon à 25 francs la tonne, le coup de pattinsonnage coûte dans le système :

a) A bras : 1^{fr},340
b) Mécanique : 0 ,930
c) A la vapeur : 0 ,773, sans raffinage préalable,
— 1 ,025, avec raffinage préalable.

Le travail à la vapeur est par suite :

de 0^{fr},315 plus économique que celui à bras, par coup de pattinsonnage donné;
de 0 ,095 plus cher que le travail mécanique, s'il y a affinage préalable, et
de 0 ,157 plus économique, s'il est supprimé.

En multipliant par 17,50, on aura l'économie par tonne de plomb brut d'origine du travail à la vapeur, savoir :

5^{fr},51 par tonne, pour le travail à bras;
2^{fr},74 par tonne, pour le travail mécanique, avec suppression du raffinage préalable.

L'avantage est au procédé mécanique, de 1^{fr},60 par tonne, si le raffinage préalable est exécuté et dans les conditions du prix du charbon admises.

Ces déductions ne sont applicables qu'aux opérations A et B des trois procédés de cristallisation; l'influence des opérations C, D et E peut évidemment modifier le total définitif.

Pour juger de cette influence des opérations C, D, E, on peut faire le même calcul, en prenant la *somme* des frais, au lieu de la cristallisation seule, avec ou sans raffinage.

1. Raffinage et cristallisation réunis.

CHAPITRE II

METHODES AU ZINC.

•

SECTION I.

PREMIÈRE SÉRIE : PROCÉDÉS AU ZINC DANS LESQUELS L'ALLIAGE TERNAIRE RESTE MÉTALLIQUE.

PREMIÈRE CLASSE : LE ZINC EST PARTIELLEMENT RÉGÉNÉRÉ.

IV. Procédé Parkes. (Par sublimation).

A'. *Raffinage préalable.*

439. α. **Manipulations.**

Il est généralement supprimé : toutefois on l'emploie dans quelques usines : le raffinage est fait pour le procédé Parkes au perchage (*poling*). Le bain de plomb, au rouge cerise, est écumé, après introduction de branches de bois vert, maintenues : soit à la main, soit par des leviers ou contrepoids, par les portes de travail du four à réverbère (de dulcification ou d'épuration) (*Calcination*).

Ce qui a été dit pour l'épuration au pattinsonnage est exactement applicable au zingage, et plus rigoureusement encore ; car, comme le zinc enlève le cuivre et en partie l'antimoine avec l'argent, le travail C' des crasses riches se complique alors de plus de trois métaux à séparer.

440. β. **Appareils.**

L'appareil est le four à réverbère, à sole fixe en fonte. Les ruptures sont assez fréquentes.

Il convient de rappeler ici que le raffinage ultérieur des plombs zingueux de l'opération B', dont il sera question ci-après, a donné lieu à la création d'appareils nouveaux, tels que ceux fondés sur l'introduction de la vapeur d'eau, et l'insufflation de l'air comprimé ; que dès lors ces mêmes appareils, ayant été appli-

qués facilement et couramment au raffinage préalable, il en est résulté une certaine diminution du coût sur cette première opération A′.

En son lieu et place, il en sera tenu compte. Les réactifs chimiques (sel, chlorure de plomb, sulfate de plomb, sel de Stassfurth, sel ammoniac, chaux, etc.), ont également été appliqués au raffinage préalable, dans les procédés qui se servent de ces réactifs pour le raffinage définitif des plombs zingueux. Le procédé Parkes, en Angleterre même, ne les a point mis en usage, jusqu'à présent du moins ; mais on les trouve employés en Espagne, dans les usines où l'on sublime le zinc.

441. γ. **Coût.**

Nous admettrons, lorsque le raffinage préalable s'effectue, les chiffres trouvés (394) de la formule (VI) : $1,80 + 0,10\ n$, comme formule du raffinage préalable au four à réverbère pour le zingage, lorsque les perfectionnements que nous venons d'indiquer n'ont pas lieu.

B′. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

442. α. **Manipulations.**

Elles sont suffisamment décrites, d'après la traduction que nous avons donnée de l'article du journal « Iron » de M. Cookson (355). La méthode de flottage est généralement employée. L'affinage des plombs zingueux se fait au four à réverbère, par le perchage ; dans le principe, il se faisait dans la chaudière de zingage même. Le zinc des plombs zingueux appauvris est bien entendu perdu.

443. β. **Appareils.**

L'appareil consiste en une chaudière et en un chaudron, analogues à ceux en usage pour le pattinsonnage ; la chaudière est munie quelquefois d'un tuyau d'écoulement à la base, pour le moulage des plomb marchands.

L'appareil de liquation a été décrit et représenté fig. 94 (366).

L'appareil pour le raffinage des plombs zingueux pauvres est le four à réverbère ordinaire, analogue à celui du raffinage préalable ci-dessus indiqué.

444. γ. **Coût.**

Voici le prix que M. Grüner présente pour l'usine de Tarnowitz, où le zinc est introduit par imbibition, c'est-à-dire en fondant d'abord le zinc dans une chaudière et faisant couler le plomb d'œuvre sur le réactif, en remuant et brassant.

Main-d'œuvre :	1fr,50
Combustible : 188 kil. à 16 francs la tonne.	3 »
Zinc : 15 kilog. à 370 francs la tonne.	5 ,55
Réparations :	0 ,05
Total	9fr,90

Cette dépense peut s'écrire, en formule générale, ainsi : $1^{fr},55 + 0,188\ n + Zk$, où k représente les kilogr. de zinc nécessaires par tonne de plomb ; Z, le prix de la tonne de zinc ; n, le prix de la tonne de houille.

445. Le prix de revient suivant de l'usine de MM. Sims, Williams, Nevil et Cᵒ à Newcastle (où le procédé Parkes a été expérimenté en avril 1859) a été donné par M. J. Percy :

	£ st.—sh.—p.	Francs.
80 tonnes de plomb brut argentifère, à 150 onces troy d'argent par tonne, ont exigé pour la dulcification, le lingotage et le zingage :	5— 2—0	128,77
Fer, outils, usure : Combustible (houille) :	3—10— 0	88,37
Zinc : 1063 livres, à 2 d. par livre :	8—17—2	224,22
Liquation et Dulcification du plomb :	0—18—6	22,75
Total.	£ st. 18— 7—8	464,11

Ce qui donne le prix de 5fr,80 de frais de zingage, par tonne de plomb brut. Ces chiffres se sont modifiés depuis.

446. Nous croyons devoir ramener le prix du zingage, dans le système Parkes, à celui que nous déterminerons plus loin, pour les systèmes à la vapeur d'eau (Cordurié,) et à l'acide acétique, qui travaillent aujourd'hui de la même manière. La formule que nous trouverons, page 360 (579), est :

$$5,050 + 0,216\ n + kZ \text{ (XIII)},$$

dans laquelle n est le prix de la tonne de houille, Z le prix de la tonne de zinc, k le poids de zinc introduit comme réactif de désargentation, par tonne de plomb brut argentifère d'origine.

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

447. *α*. **Manipulations. — β. Appareils.**

L'opération de sublimation du zinc dans l'alliage ternaire se faisait, dans le principe, d'après la méthode anglaise (*per descensum*), comme pour le traitement des minerais de zinc (Voir Métallurgie du Zinc); aujourd'hui les fours belges se sont répandus partout en Angleterre et c'est dans ces appareils que se fait la conversion de l'alliage ternaire : 1° en zinc métallique, recueilli par distillation et 2° en plomb argentifère riche, qui passe à la coupelle ; toutefois aujourd'hui la cornue à gaz (système Landsberg) et le four à rotation (système Faber du Faur) tendent à se généraliser : il en sera question ci-après.

80 tonnes de plomb brut argentifère fournissent : 1t,524 (1,87 pour 100) de crasses riches (ou alliage ternaire), qui passent à la distillation ; on ne recueille que la moitié environ du zinc des crasses riches : la régénération du zinc n'est par conséquent point complète; celui des plombs zingueux est perdu.

La coupellation du plomb se fait dans les appareils décrits ; le raffinage de l'argent, au creuset : cette coupellation n'est en réalité qu'un commencement de raffinage, sans concentration préalable.

448. La distillation pour zinc métallique a comme principal avantage, outre la restitution partielle du réactif, une perte en argent presque insignifiante.

Ceci n'est vrai toutefois qu'à la condition, assez difficile à remplir : 1° d'un quantum suffisamment grand de crasses riches zingueuses à traiter d'une façon courante ; et 2° de peu d'accidents de rupture de cornues. La facilité avec laquelle la présence du plomb corrosif produit des filtrations; le plomb argentifère perdu partiellement par suite ; la nécessité d'interrompre fréquemment l'opération et d'avoir un stock considérable d'alliage ternaire très riche, constituent autant d'ombres sérieuses à la perfection du procédé de distillation.

Les réflexions, présentées ci-après sur les frais considérables de combustible qu'exige l'opération, demeurent à peine amoindries dans les nouvelles variantes, qui cependant ont amené quelques modifications économiques importantes. Elles consistent surtout dans une manœuvre plus facile du chargement et du déchargement des matières contenues dans la cornue. Le *Kippöfen* ou four rotatoire, marchant au coke ou à la houille, remplace aujourd'hui, dans plusieurs usines, le four fixe de distillation. La cornue Landsberg, fixe, installée à Stolberg, lutte toutefois fort avantageusement avec le Kippöfen, surtout à cause de la bonne qualité de la matière refractaire, qui résiste bien aux corrosions du plomb.

449. La distillation est née à Tarnowitz ; elle a été essayée et abandonnée à deux reprises dans cette localité. Dans le principe, on y traitait l'alliage ternaire dans des creusets en fer, avec 5 pour 100 de charbon menu. En second lieu, on chargeait le mélange dans des cornues, semblables à celles des usines à gaz et au nombre de 24 ; elles étaient préparées avec une première glaçure, faite de poussier et de sel alcalin, chauffées ensuite, après mouillage avec de l'acide sulfurique dilué à froid ; enfin, après séchage, on appliquait sur ce premier vernis, à la surface, un mélange de fumées de plomb et d'argile, qu'on fixait à la chaleur rouge.

Sur 100 kilogrammes de crasses riches, on obtenait $30^{kg},2$ à $36^{kg},2$ de plomb riche et $18^{kg},8$ à 23 kilogrammes de zinc métallique brut ; enfin les résidus, broyés, tamisés et triés de la grenaille de plomb riche qu'ils retenaient, fournissaient encore environ $8^{kg},7$ à $17^{kg},2$ de plomb riche.

Malgré une pratique assez suivie, au moyen de ces appareils ; malgré le désir de faire réussir un procédé né sur les lieux, on a cependant renoncé à la distillation, pour traiter finalement les crasses riches au four à cuve (procédé Flach). Cette substitution de l'ancien procédé Karsten au procédé Flach est réellement chose surprenante : l'un recueillait au moins assez de zinc métallique, tandis que l'autre le sacrifie presque complètement, sauf celui des fumées (à peu près 30 pour 100). Les conclusions qu'on peut tirer des prix de revient comparatifs démontrent d'ailleurs que le système Flach est bien moins rémunérateur que le système de la distillation.

Celle-ci en réalité ne vivait donc plus qu'en Angleterre, lorsqu'elle a été ressuscitée soudain, avec ardeur, en Amérique.

450. Comme les procédés américains de distillation récemment installés et dont nous allons dire quelques mots, ne sont, au fond, autres que ceux de Karsten ou Parkes, il est permis de trouver que la vogue dont ils jouissent aujourd'hui, comme nouveauté, est quelque peu extraordinaire et certainement exagérée.

Sous les noms divers de : *Procédé Balbach*[1], *procédé Newark*, *procédé Faber du Faur* (procédé du Kippöfen ou four rotatoire), *Brodie*, etc., etc., il a traversé l'Océan et s'est propagé dans maintes usines du continent, à Mechernich d'abord, à Altenau (dans le Haut Hartz), à Marseille, en Espagne ensuite, etc.

1. *Berg. und Hütenm. Zeitung*, 1871, p. 203 ; 1873, p. 238 ; 1875, p. 24 (usine de Chicago) ; 1875, p. 236 ; 1879, p. 427 (Newark) ; 1875, p. 207 ; (Pennsylvania Lead C°, à Pittsbourg) ; 1876, p. 36 ; Germania Lead Refining and Desilverising Works, Utah (États-Unis) ; *Preussische Zeitschrift*, t. XVII, p. 172 (Newark).

451. **Procédés Newark, Balbach (Fabert du Faure, Brodie), etc.**

On distille les crasses riches mélangées avec du charbon en poudre, du menu de coke ou du menu de houille.

Les cornues sont en graphite, piriformes, avec rallonges; les appareils sont de petits fours, fixes ou à bascule, c'est-à-dire oscillants (Kippöfen); ces derniers sont généralement préférés.

La distillation dans les fours rotatifs a été pratiquée d'abord à Balbach Works, près Newark (États-Unis), où elle a été créée, paraît-il, par M. Faber du Faur; c'est de là qu'elle s'est généralisée dans les usines de Chicago et de Germania Works, près Pittsbourg (Utah) et qu'elle a été ensuite importée à Mechernich, en Allemagne.

Les conditions de réussite sont, avant tout, une bonne qualité de cornues, en terre réfractaire; car elles doivent résister, intérieurement, à l'action corrosive du plomb, qui filtre à travers les moindres fissures, à la haute température qu'il faut produire (1200°), et, à l'extérieur, aux poussières, ainsi qu'aux divers gaz de la combustion, qui sont souvent sulfureux.

Pour éviter les pertes de poussières fines de zinc ou cadmies, on chauffe à cet effet la rallonge, qui est quelquefois double et même triple, en plaçant, sous le siège, un feu de charbon de bois, contenu dans un chaudron ou retenu par une plaque de tôle percée de trous. Les figures 109, 110 et 111 représentent le four à bascule, dit fourneau de Balbach. La figure 109 représente une coupe horizontale au niveau de la grille, et fait voir le mécanisme pour la bascule *ob*. La fig. 110 représente une coupe verticale, en avant de la cornue; la fig. 111 une coupe verticale passant par la cornue.

A est une cornue en graphite de 0m,80 de hauteur, 0m,07 d'épaisseur au fond; elle est placée dans le four B, de façon à s'appuyer sur l'arc en briques *f;* la grille est en *g;* les supports fixes en fonte du four, en *h, h*. Le carneau des flammes ou des gaz du foyer est représenté en *e; dd*, sont les ouvertures de chargement du combustible; *co* est l'axe en fer du four, lequel peut s'incliner et se renverser, à l'aide d'un simple mécanisme, composé d'un pignon commandé par une vis sans fin *o*, terminée par un volant *b*, servant de manivelle. Plusieurs de ces fours sont installés sous une même hotte et communiquent à une cheminée unique centrale.

Les cornues sont fabriquées avec un mélange de 75 pour 100 d'argile réfractaire et 25 pour 100 de graphite.

On chauffe au rouge sombre; le chargement de l'alliage ternaire, réduit en morceaux de la dimension d'une noix, se fait avec une cuiller en cuivre; la charge par cornue est de 125 à 200 kilogrammes, mélangée de 1kg,5 à 2kg,5 de charbon de bois menu. La rallonge en argile est de forme ovoïde.

La température est alors élevée au rouge blanc pendant 8 à 10 heures, durée de l'opération. L'ouvrier prend soin de nettoyer le col de la cornue et la rallonge, de temps en temps, à l'aide d'une tringle en fer. Le zinc est recueilli dans un chaudron à main ou poche, contenant du charbon en poudre. Après la refonte en plaques, on retrouve 40 à 50 pour 100 du zinc régénéré. Les poussières de zinc, généralement à l'état de métal et d'oxyde de zinc gris métallique, sont vendues aux usines à zinc, pour minerai; leur teneur en zinc représente de 10 à 20 pour 100 du zinc total employé pour la désargentation.

L'opération s'arrête, quand la rallonge expulse de petites flammes bleues (oxyde

de carbone). On approche alors un wagonnet, chargé de lingotières ; on renverse lentement le four, et on recueille le plomb argentifère riche, qui, au sortir des cornues, se rend d'une auge en fonte, badigeonnée d'un lait de chaux, dans les lingotières. Ce plomb est coupellé à la coupelle anglaise.

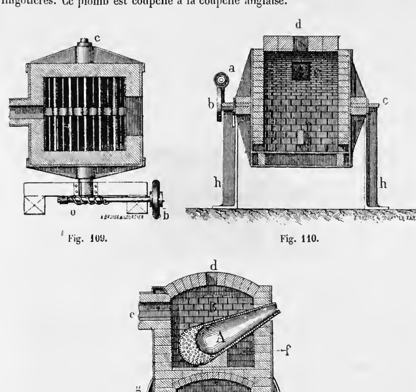


Fig. 109. Fig. 110.

Fig. 111

On nettoie les cornues des crasses ; celles-ci sont refondues, avec les litharges de la coupelle, pour plomb de retour. On charge à nouveau un peu de charbon en poudre, dans le but d'éviter l'oxydation des grenailles de plomb, qui peuvent être restées attachées aux parois et deviendraient corrosives, et l'on recommence une nouvelle opération, après avoir ramené le four dans sa position primitive et piqué la grille. Ce qui vient d'être dit est relatif à l'appareil et au travail des usines de Newark (Chicago), Germania Works (Utah) et Mechernich (Allemagne). Dans cette dernière usine, la charge n'est que de 150 kilog. de crasses riches, avec 1 pour 100 de charbon. Le plomb riche tient 5 pour 100 d'argent et la cornue est disposée de manière que le zinc distille d'une façon continue goutte à goutte.

452. M. *Faber du Faur* a installé également, sur le même principe, des fours marchant à la houille, plus économiques que les fours brûlant du coke. La cornue elliptique : de 1m,57 de longueur, 0m,80 de largeur et 0m,20 de hauteur, est complètement enveloppée par les flammes du foyer. Elle peut recevoir 1 T. de crasses riches ; tout le four bascule d'une seule pièce.

453. On a créé aussi des petits fours fixes, également à flamme de houille ou de pétrole. La figure 112 représente l'un de ces fourneaux, installés dans l'usine de Saint-Louis, près Cheltenham, à cornues fixes, d'où il faut puiser le plomb riche à la cuiller. Dans l'usine de Tatham, près Philadelphie, et dans celle de Montgommery, près Bloomfield (États-Unis), on a disposé la cornue avec un trou de coulée pour le plomb riche : c'est alors le four *Brodie*.

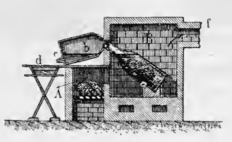


Fig. 112.

Dans la figure ci-dessus : A est le foyer ; B l'enceinte de la cornue en graphite ; *b* la rallonge avec un ajutage *e*, qui permet au zinc de s'écouler dans le récipient *d;* les gaz de la combustion se rendent dans la cheminée, par le carneau *f*.

454. γ. **Coût.**

Le prix de revient : de la distillation des crasses riches, du traitement ultérieur par coupellation et du raffinage de l'argent, à Llanely est estimé comme suit par le docteur J. Percy :

Distillation de 1t,524 crasses riches :	£ st. 1—15—0	fr. 44,18
Fusion des résidus de la cornue :	0— 6—0	7,57
Raffinage de l'argent:	0—15—0	16,42
Total	£ st. 2—14—0	fr. 68,17

soit par tonne 44fr,85.

Les frais de l'opération de Tarnowitz, lors des essais de M. Lange, ne s'élevèrent qu'à 1fr,95 par tonne de plomb d'œuvre pour la distillation des crasses, la coupellation et les réparations, sans les pertes de métaux.

Ce prix nous paraît réellement faible : car une tonne de zinc exige, en Angleterre, en moyenne, 25 à 27 tonnes de houille, et cette dépense, dans laquelle entre toutefois le grillage des blendes, est due surtout à la sublimation.

En prenant le minimum des frais de la distillation seule du zinc, dans les usines anglaises, que nous avons pu vérifier nous-même, à Swansea et à Ripley, en Angleterre [1], on trouve que ces frais sont au moins de 105 francs par tonne de minerai de zinc (calamine calcinée et à forte teneur), savoir :

1. Usines de Richardson et Ce; Delwyn et Ce; Boundy Brothers et Ce.

Main-d'œuvre :	135 fr.	(Ceci pour une tonne de zinc, extraite d'un minerai à haute teneur en zinc : 35 pour 100. (Type plus élevé que l'alliage ternaire.)
Charbon : 25 tonnes au minimum, à 6 francs la tonne.	150	
Ruptures de cornues, terres, outils divers, etc. :	25	
Total. . . .	$310^{fr},25$	
dont le tiers est de	105 francs.	

Les prix donnés par M. Percy [1], pour les usines de Moriston, pour la sublimation seulement et en dehors de la valeur du minerai, sont :

Calamine ou blende :	» »
Salaires :	$151^{fr},25$
Charbon : 25 tonnes à 7 francs.	175 »
Creusets, etc. :	25 »
Total.	$351^{fr},25$

par tonne de zinc produite.

A Mine-Royal, le charbon dépensé par tonne de zinc est de : 24 tonnes (une T de moins).

En Silésie, où le traitement est meilleur marché, il faut également jusqu'à $11^t,5$ de houille; le coût moyen de la tonne de zinc est le suivant :

Salaires :	$41^{fr},60$
Charbon : $9^t,60$ à $7^{fr},65$ la tonne	73 ,50
Cornues :	6 ,20
Produits réfractaires divers :	5 »
Fer, fonte, etc. :	0 ,50
Total	$126^{fr},60$

En Belgique, par la méthode liégeoise, la dépense en combustible par tonne de zinc n'est que de $5^t,50$.

C'est cette grande différence qui a donné lieu à son adoption dans la plupart des usines anglaises, où le four liégeois remplace aujourd'hui presque partout le four gallois.

455. Nous prendrons pour base le type de Silésie, qui est celui qui s'adapte tout à fait à la distillation américaine des crasses riches, et nous abaisserons même à 5 tonnes la dépense en combustible, minimum très difficile à atteindre. Le prix devient alors :

Salaires :	40 fr.
Charbon : 5 tonnes à 6 fr.	30 »
Creusets, etc. :	11 ,50
Total.	$81^{fr},50$

dont le tiers est $27^{fr},15$.

Ce qui met le prix de la tonne de matière zingueuse ou crasses riches traitée à :

Salaires :	$15^{fr},53$	et pour $6^t,195$ de crasses riches.	$82^{fr},55$
Combustible : ($1^t,660$), à 6 fr. la tonne.	10 »		61 ,93 ($10^t,280$).
Cornues, etc. :	3 ,82		23 ,65
Totaux	$27^{fr},15$		$168^{fr},13$

1. Voir *Métallurgie du Zinc* du Dr Percy : traduction française de MM. Petitgand et Ronna.

Ce dernier prix correspond à 100 tonnes de plomb brut d'origine ; en fonction de *n*, prix de la tonne de charbon, et pour une tonne de plomb brut, la formule du prix de revient devient :

$$1,060 + 0,102\, n\ ^{1}.$$

Maintenant il faut y ajouter le prix de la coupellation du plomb riche, dont le poids s'élève à 64 pour 100 du poids des crasses.

Le prix de la coupellation de 5ᵗ,963 de plomb coûtera (en prenant la formule de Newcastle (I) (282) :

$$5,963(11,92 + 0,41\, n) = 47,20 + 1,624\, n$$

et le 1/100ᵉ, pour une tonne de plomb brut d'origine :

$$0,472 + 0,016\, n \ \text{(XIV)}.$$

Nous employons la formule de Pattinson pour la coupellation, cette formule étant la plus économique de toutes celles que nous ayons trouvées, s'appliquant à des usines anglaises.

Le coût définitif du traitement des crasses, par le procédé de sublimation, sera donc, par tonne de plomb brut :

Formule de la distillation : $1,060 + 0,102\, n$
Formule de la coupellation : $0,472 + 0,016\, n$

$1,532 + 0,120\, n$ (XV), en chiffres ronds, renforcés comme combustible de 2 pour 1000.

Ce coût, par tonne de plomb brut d'origine, des crasses riches traitées par la sublimation, est applicable au procédé de Parkes, à celui de MM. Locke et Blackett et Cᵒ, et à toutes les variantes américaines, allemandes et espagnoles, que nous avons citées sous le nom de procédé Balbach, etc.

Dans l'usine de MM. Locke et Blackett et Cᵒ, avec le prix du charbon moyen de Newcastle, soit 4 shellings par tonne = 5 francs, la distillation et coupellation reviennent donc, pour 1 tonne de plomb brut : à 2ᶠʳ,152. Les déchets ou pertes ne sont pas compris.

D′. *Travail des résidus.*

456. *α*. **Manipulations. — β. Appareils.**

Les résidus, dans les méthodes au zinc, sont variés et la présence du zinc en particulier leur donne le caractère de *très réfractaires* à la fonte.

Nous les classons comme suit :

1° Les résidus ou crasses de *Raffinage préalable*, provenant de A′, que nous désignerons par R.

2° Les *résidus ou crasses zingueuses* du nettoyage des plombs zingueux devenant marchands (oxydes, chlorures ou sulfates, dans quelques autres procédés au zinc) provenant de B′, que nous désignerons par Y.

3° Les *plombs liquatés*, provenant de B′, dont nous ne parlons point, puisqu'ils passent régulièrement d'une chaudière à la suivante;

4° Les *abstrich*, *abzug* et *litharges* de la coupelle, provenant de C′ et que nous désignerons par L.

1. 82,55 + 23,65 = 106ᶠʳ,20, dont le 100ᵉ est : 1,06. Les 10ᵀ,280 de combustible fournissent comme centième : 0,102 ; d'où la formule.

5° Les *scories zingueuses de la refonte au réverbère* et *les fonds de coupelle*, provenant tous deux de D′ et C′ et que nous désignerons ensemble par S.

Ces deux derniers résidus (S) passent au four à manche, comme pour le pattinsonnage. Les appareils sont d'ailleurs : le four à réverbère et le four à manche. Conséquemment les frais de réduction et de fonte au four à cuve peuvent être pris égaux à ceux trouvés pour les méthodes de cristallisation, et, par suite, la formule par tonne de résidus traités, que nous avons déterminée (formule VIII) (407): $3,385 + 0,165\ n$, peut être appliquée, sauf à tenir compte et de la quantité de ces produits ou résidus à traiter et de leur nature.

Pour arriver à un résultat correct, il nous faut examiner de près les résidus des opérations A′, B′ et C′.

457. 1° *Résidus* R *du Raffinage préalable.*

Le raffinage A′ donne lieu à une quantité d'impuretés des plombs, variant avec leur nature et avec l'appareil employé.

S'il s'agit du four à réverbère ordinaire, ces crasses pèsent généralement : 2 %, soit par tonne : 20 kilogrammes ; ce chiffre est encore exact pour le raffinage à l'appareil Cordurié et à l'insufflation ; il est faible pour le raffinage avec réactifs.

2° *Résidus* V. (Provenant du nettoyage ou épuration des plombs marchands.)

Le zingage B′ donne lieu aux crasses de second raffinage du plomb, qui de zingueux doit devenir marchand ; elles sont variables de nature et de poids.

Ainsi : le zingage B′, sans raffinage préalable et par imbibition, donne lieu à 50 %, soit 500 kilogrammes de crasses de second raffinage, à traiter au four à réverbère, par tonne de plomb d'œuvre.

Le zingage B′, avec raffinage des plombs zingueux à l'air comprimé ou à la vapeur, donne lieu seulement à 28,75 %, soit 287k,55 desdites crasses.

Le zingage B′, avec raffinage au réverbère, donne lieu à 371 kilogrammes de crasses zingueuses, à traiter au four à réverbère et au four à manche ensuite.

Pour le procédé Parkes, dont il s'agit, c'est une production de 500 kilog.

3° *Résidus* L *et* S. (*Litharges et Scories.*)

Le procédé Parkes, par sublimation du zinc et coupellation du plomb riche restant, donne lieu à des litharges, etc., pesant 43 kilogrammes par tonne de plomb d'œuvre, en poids égal d'ailleurs au plomb à coupeller; quant aux scories correspondantes de la refonte qui doivent passer au four à manche, elles pèsent 114k,5.

Pour le procédé Parkes, nous trouvons donc les chiffres suivants comme poids des résidus :

	R	V	L	S	TOTAUX
A′	20kg	300kg		100kg	
B′			43kg	14,5	
C′					
Total. . .	20kg	300kg	43kg	114kg,50	477kg,50

458. γ. **Coût.**

Le coût correspond à celui du traitement des résidus au four à réverbère et au four à manche, provenant d'une tonne de plomb brut, coût qui est donné par la formule :

$$3,385 + 0,165\, n \text{ (VIII)}.$$

E'. *Retours d'opération. Prix de revient.*

459. Les mêmes considérations, présentées (408) pour la cristallisation, sont applicables au zingage : c'est-à-dire que les Retours d'opération doivent entrer en ligne de compte dans le prix de revient définitif. Notons que ces retours exigent le traitement à nouveau : 1° d'abord des plombs liquatés; mais, comme ceux-ci sont inclus normalement et de fait dans le travail général, ils ne doivent point entrer ici en ligne de compte; 2° des plombs provenant des résidus divers, ci-dessus indiqués.

En estimant le rendement des résidus : R, V, L, à 70 % de plomb et celui des scories : S, à 40 %, types normaux pour le zingage (à cause de la présence du zinc), le procédé Parkes fournit les quantités de plomb suivantes, comme retours d'opération sur 100 tonnes de plomb brut :

[0,70 (R + V + L)] :	[0,40 S] :	Total :
kg. 254,1	45,8 kg.	300 (en chiffres ronds).

Ces Retours d'opération résultent des chiffres du tableau précédent. Ainsi 1 tonne de plomb brut donnant, en total, 300 kilogrammes de plombs de retour, 100 tonnes donneront 130 tonnes à traiter : le coefficient de retour sera donc 0,30 et il faudra par conséquent multiplier le prix de revient des opérations A', B', C', D' par 1,30.

460. Le prix de revient, en résumant, sera donc, pour le procédé Parkes que nous étudions :

Raffinage préalable	P.	1,800 + 0,100 n
Zingage	P.	5,050 + 0,216 n + Zk
(462) Crasses riches	P.	1,552 + 0,120 n
Travail des résidus	P.	3,385 + 0,165 n
Retours d'opération		0,30 P.
Somme		15,30 + 0,781 n + 1,30Zk.

V. Procédé Roswag-Pauville. (Au mercure.)

461. Le procédé au mercure a été essayé à l'usine du Havre, simultanément avec le procédé *Cordurié*, qui, sauf l'oxydation à la vapeur, n'était autre que l'ancien système au zinc et à l'acide chlorhydrique (Voir le tableau chronologique des Préliminaires).

Le prix du mercure, subitement en hausse durant l'essai (de 4f,50 le kilog. à 18f,60), et des circonstances locales, inutiles à indiquer, aidant, l'essor de ce procédé a été arrêté.

Ne serait-ce que pour consigner ici les tentatives faites, qui pourront peut-être

servir quelque jour à une reprise, avec quelques nouvelles modifications, et qui, en tout cas, éviteront des recherches infructueuses nouvelles, il nous semble utile de donner ici une légère description du système au mercure, qui est foncièrement régénérateur des réactifs employés.

A'. *Raffinage préalable.*

462. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

Le raffinage préalable n'a pas été exécuté; mais il convient de le faire, parce que l'introduction d'un nouveau réactif, le mercure, pour le traitement de l'alliage ternaire, produit nécessairement de nouvelles complications.

463. γ. **Coût.**

Pour cette opération, nous admettrons la formule du raffinage au four à réverbère (VI) :

$$1{,}80 + 0{,}10\ n.$$

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

464. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

Cette opération s'est pratiquée avec une boîte fermée et plongeante percée de trous, analogue à celle qui a été représentée (344), fig. 89. La liquation s'effectuait avec l'appareil représenté (367), fig. 95 et 96. Les crasses riches liquatées étaient d'abord broyées dans un grand moulin, analogue au moulin à café des ménagères, mis en mouvement par la force motrice de l'usine : les nodules cuivreux produisirent plusieurs bris de dents des engrenages, raison pour laquelle on substitua au broyage l'écrasement à la pelle (367 et 368). Les plombs zingueux étaient raffinés pour plombs marchands, par insufflation à l'air comprimé, alors à l'état de première tentative, et dont on verra la description, telle qu'elle a lieu facilement et pratiquement aujourd'hui, à la Section V du présent Chapitre.

465. γ. **Coût.**

Pour le coût, nous prendrons encore la formule : $5{,}050 + 0{,}216\ n + Zk$, qu'on trouvera plus loin (579) et dans laquelle n représente le prix de houille, Z celui de la tonne de zinc et k le nombre de kilogr. du réactif zinc, employé par tonne de plomb brut argentifère. Dans ce prix est compris le raffinage des plombs zingueux.

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

466. α. **Manipulations.**

Les crasses riches, finement broyées, sont introduites dans un tonneau d'amalgamation, avec 5 fois leur poids de mercure et addition de vieilles ferrailles, de quelques centièmes d'acide nitrique ou chlorhydrique très dilué (pour faciliter l'amalgamation).

L'axe du tonneau, creux, et la chemise du tonneau, à double enveloppe, reçoivent à leur intérieur de la vapeur, à une température de 120° environ, nécessaire pour produire rapidement une amalgamation complète.

Lorsque la réaction est terminée, on coule tout le contenu du tonneau dans des caisses en fonte, garnies au besoin de filtres en peau de chamois; le résidu demi-solide

est passé dans un nouet, également en peau de chamois; le tout pour isoler au mieux le mercure liquide excédent des amalgames compacts de zinc, de plomb et d'argent mélangés.

Les amalgames, sortis du nouet, passent ensuite à une presse hydraulique, construite de façon à pouvoir chauffer, à 130° ou 140°, à la vapeur, la matière à comprimer.

L'amalgame de plomb est très fluide à cette température et vient, sous la pression, couler au dehors avec la presque totalité de l'argent, tandis que l'amalgame de zinc reste à l'état de galette noirâtre et résiste à cette pression et à cette température. Le zinc est donc appauvri et l'appauvrissement serait complet, si les veinules d'amalgame de plomb, qui n'ont pu trouver d'écoulement et sont disséminées en lignes blanches dans la masse comprimée, ne se solidifiaient à l'intérieur de la galette. Un repassage spécial de ces galettes au tonneau par le mercure les ramène facilement à une très basse teneur en argent.

L'amalgame plomb et argent et les galettes d'amalgame de zinc sont chargés ensuite séparément dans des vases ou bassins de fonte ou de fer, et le tout est introduit dans une cornue en fonte, analogue à celles de gaz, pour la distillation.

La sublimation du mercure, poussée à 600°, sépare ce métal à l'état liquide, qu'on recueille dans un récipient voisin; le plomb argentifère d'un côté et le zinc métallique de l'autre, chacun d'eux dans leurs vases spéciaux, restent. On se débarrasse des dernières traces de mercure en poussant le feu, vers la fin de l'opération, à la température indiquée de 600°, presque double de celle de l'ébullition du mercure. Le plomb, recueilli en pains, est coupellé comme à l'ordinaire, et le zinc régénéré, recueilli en plaques, est introduit de nouveau dans les chaudières pour la désargentation du plomb brut; il représente 45 à 50 pour 100 de réactif, économisé sur le zinc total employé.

467. β. **Appareils.** — Les appareils se composent :

1° De moulins de trituration (d'Anduze). Le broyage à froid d'une charge de 250 à 260 kilogrammes dure quatre heures; à chaud, il dure la moitié de ce temps.

2° De plusieurs tonneaux en tôle, à double chemise ou enveloppe, chauffés par la vapeur; à axe creux, également chauffé à la vapeur; ils sont garnis d'un robinet d'échappement pour la purge des gaz, d'une bonde de décharge et d'un trou d'homme, fermant tous les deux hermétiquement.

Le tonneau roule autour de son axe horizontal, avec une vitesse de deux tours et demi par minute et une charge de 1550 kilogrammes, dont 1300 kilogrammes de mercure et 250 à 260 kilogrammes de crasses broyées. Le travail d'un tonneau suffit à la production des crasses riches de 40 tonnes de plomb brut désargentées par vingt-quatre heures. La charge, l'opération et la décharge durent huit heures.

3° D'une série de *nouets*, consistant dans des peaux de chamois, protégées extérieurement par des cônes renversés en tôle fixe et installés au-dessus d'une table en marbre ou en fonte, à rebords, d'où les gouttelettes de mercure sont recueillies et amenées, par une pente et une rigole, dans un bassin de tôle qui les emmagasine.

Les nouets sont serrés à l'aide d'une large pince ou d'un collier muni d'une vis, qui permet de bien presser la matière, pour obliger le mercure liquide à traverser la peau, en y laissant l'amalgame.

4° D'un four à cornues en fonte, analogues à celles du gaz d'éclairage et disposées de façon à recevoir à leur intérieur de petits bacs à roulettes chargés de l'amalgame de plomb et argent et des amalgames de zinc pauvres. La charge d'une cornue est de 800 kilogrammes d'amalgame ; l'opération dure douze heures. Le mercure est recueilli sur les côtés du four dans un collecteur, à joint hydraulique, rafraîchi constamment par un bain d'eau courante. Des dispositions sont prises également pour que, dans les cas de rupture d'une cornue, la cheminée d'appel puisse être fermée, et que les gaz, pouvant tenir du mercure, soient forcés de passer dans un appareil spécial de condensation, qui indique de lui-même, par la présence visible du mercure, s'il y a par hasard rupture non remarquée.

Les pertes normales de mercure, en dehors des cas de ruptures, n'atteignent pas 200 grammes par tonne de plomb brut, si la distillation est bien faite.

Le mercure noir, qui se produit sous forme de suie dans les cornues et les rallonges, en proportion de 1 pour 100 environ de la charge, s'incorpore de nouveau dans les tonneaux d'amalgamation, où, sous l'action de la chaleur et surtout de l'eau acidulée, il agit exactement comme s'il était à l'état métallique.

468. Voici les teneurs moyennes trouvées dans les produits d'opérations :

L'amalgame qui sort des nouets tient 66 pour 100 de mercure, 33 de plomb et zinc, et 46 kilogrammes d'argent à la tonne.

L'amalgame plomb-argent, qui sort des presses hydrauliques, tient 62 pour 100 de mercure, 38 de plomb et de 5 à 30 kilogrammes d'argent à la tonne, suivant la richesse de la charge et suivant que la prise d'essai est faite au commencement ou à la fin du pressage : moyenne 28kg,50. L'amalgame de zinc ne tient que 0 à 9 kilogrammes d'argent par tonne : cette dernière teneur provient, soit du zinc argentifère insuffisamment dépouillé, faute de mercure suffisant, soit des veinules de plomb argentifère amalgamé, mal extrait par la presse.

Une opération de 3204 kilogrammes de produits mercuriels, soit 534 kilogrammes de crasses riches et 2670 kilogrammes de mercure, a fourni : en mercure liquide excédant, 2396 kilogrammes et en amalgames 808 kilogrammes. Pour le bon succès de l'opération, il faut cet excès de mercure ; car des essais avec deux, trois fois le poids des crasses en mercure n'ont réussi qu'incomplètement comme désargentation ; il faut en mercure au minimum de quatre et demi à cinq fois le poids des matières à traiter. Les 808 kilogrammes d'amalgames tenaient :

Amalgame d'argent.	67kg	8 %
Amalgame de plomb.	481	60 %
Zinc presque noir.	260	32 %
Kg.	808	100

et les métaux composants s'y trouvaient, poids pour poids, comme suit :

Argent :	33kg 5	Mercure	33kg 5	= 67kg	Amalgame argent ;
Plomb :	240kg 5	»	240kg 5	=481kg	Amalgame plomb ;
Total :	274kg	+	274kg	=548kg	Amalgame plomb-argent.
Zinc :	260kg	+	»	=260kg	Zinc
			Total : Kilog.	808	

Une remarque importante : l'amalgame de plomb sans aucun argent appauvrit les crasses riches mieux que le mercure.

469. γ. **Coût.**

Les chiffres relatifs au travail mercuriel sont les suivants, avec un prix de 40 francs la tonne de houille :

1° Broyage.	Salaires :	0fr,15	10fr,45
	Charbon : (250 kilogr.)	10 »	
	Divers :	0 ,30	
2° Amalgamation.	Salaires :	8 »	28 »
	Charbon : (330 kilogr.)	20 »	
3° Distillation.	Salaires :	3 »	13fr,21
	Charbon : (250 kilogr.)	10 »	
	Divers :	0 21	
			51fr,66

pour 0t,534 de crasses et 2t,670 kilogr. mercure, ou 808 kilogr. d'amalgame. Ce qui donne pour 1 tonne de crasses riches : 96fr,60 et pour 6t,19, produit total de 100 tonnes de plomb brut . 6,19 × 96fr,60 = 597fr,95 et, par tonne de plomb brut, par conséquent (au Havre), = 5fr,97.

La formule générale peut donc s'écrire comme suit :

1,34 + 0,11 *n*, pour une tonne de plomb brut, *n* étant le prix de la tonne de charbon [1].

Il faut y ajouter les frais de coupellation du plomb.

En prenant, comme pour le cas précédent de la sublimation du zinc, la formule (XIV) : 0,472 + 0,016 *n* (XVI) pour la coupellation des 64 pour 100 de plomb contenus dans les crasses riches, on obtient [2] : 1,812 + 0,126 *n* (XVI) pour formule définitive du coût des crasses riches traitées par le système au mercure, et par tonne de plomb brut d'origine.

Il faudra, dans le prix de revient définitif, tenir compte de la restitution en zinc et de la perte en mercure, non introduit dans le prix, puisqu'il est régénéré totalement, sauf cette perte.

1. Frais. 0,15 — 0,30 — 8 » — 3 » — 0,21 ; Combustible : 10 francs — 20 — 10 — » — »

Constante : 11,66 + 40 fr. (= *n*), pour 0t,534 de crasses ; en multipliant par 1,87 rapport de : 0t.534 à 1 tonne.

21,80 + 1 fr. 87 *n*, pour 1 tonne de crasses riches : soit pour 6t,19 de crasses riches :

6t,19 (21,80 + 1,87 *n*) = 134,37 + 11,57 *n*, correspondant à 100 tonnes de plomb brut; soit enfin : 1,34 + 0,11 *n* (XV) pour une tonne de plomb brut d'origine.

2

1,340 + 0,110 *n*
0,472 + 0,016 *n*
1,812 + 0,126 *n* (XVI).

D′. *Travail des résidus.*

470. α. **Manipulations.**

En conservant aux lettres R, V, L, S, la signification donnée (463), le travail des résidus, dans le procédé au mercure, s'applique aux quantités suivantes :

	R	V	L	S	TOTAUX
A′	20^{kg}	375^{kg}	43^{kg}		
B′				$14^{kg},5$	
C′					
Total. . .	20^{kg}	375^{kg}	43^{kg}	$14^{kg},50$	$452^{kg},50$

par tonne de plomb brut traité.

471. β. **Appareils.**

Le four à réverbère et le four à manche.

472. γ. **Coût.**

La formule du travail de résidus (VIII) est applicable ici :

$$3,585 + 0,165\,n.$$

E′. *Retours d'opération. Prix de revient.*

473. Les retours de plomb métallique pour les $452^{k},50$ de matières, soit 438^{kg} du four à réverbère et $14^{kg},5$ du four à manche par tonne, sont $312^{k},5$; le coefficient de retour est donc de 31 % du plomb total.

474. Le prix de revient résumé sera donc :

Raffinage préalable.	$1,800 + 0.100\,n$	P
Zingage.	$5,050 + 0,216\,n + \text{Zk}$	P
(XVI) Crasses riches	$1,812 + 0,126\,n$	P
Travail des résidus.	$3,585 + 0,165\,n$	P
Retours d'opération.	0,31 P	
Somme. . . . . Fr.	$15,781 + 0,795\,n + 1,31\,\text{Zk}$	

SECTION II.

PREMIÈRE SÉRIE : PROCÉDÉS AU ZINC DANS LESQUELS L'ALLIAGE TERNAIRE RESTE MÉTALLIQUE.

DEUXIÈME CLASSE : LE ZINC EST PERDU.

475. Ces procédés sont au nombre de trois. Nous insisterons peu sur les deux premiers, parce qu'ils sont aujourd'hui, sinon abandonnés, du moins modifiés par l'oxydation préalable du zinc par grillage ou la vapeur d'eau, raison pour laquelle on les retrouvera classés plus loin dans les procédés où il y a oxydation. Toutefois il nous paraît utile de rappeler les efforts faits et les expériences acquises.

Les trois procédés sont : (VI) le premier procédé *Roswag*, par coupellation, suivi à la *Carolina* (Espagne) ; (VII) le procédé *Baron*, par volatilisation, suivi à l'usine de la *Pise* (France) ; et (VIII) le procédé *Flach* par scorification, suivi à l'usine de *Burgfeyer*, *Mechernich*, *Bindsfeldhammer*, *Ems*, *Braubach*, *Tarnowitz*, etc., et *Parr* (Cornwall).

VI. Procédé Roswag. (Coupellation des crasses riches.)

A'. *Raffinage préalable.*

476. α. **Manipulations. — β. Appareils.**
Les réflexions sur le raffinage préalable faites (446 et suivants) s'appliquent ici.

477. γ. **Coût.**
La formule du raffinage (VI) : 1,80 + 0,10 n, est par suite celle qui correspond aux frais de cette opération. A l'usine de la Carolina, le raffinage préalable était supprimé.

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

478. α. **Manipulations. — β. Appareils.**
La chaudière à l'usine de la Carolina était munie d'un agitateur mécanique et d'un tuyau d'écoulement avec valve à la base ; des boîtes nombreuses, trouées et fixées latéralement contre les parois de la chaudière, contenaient les cylindres de zinc ; elles étaient très facilement introduites et visitées.

479. γ. **Coût.**
Nous prenons la même formule (XIII), dont il sera question plus loin (579) pour le travail de zingage :

$$5,050 + 0.216\,n + Zk.$$

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

480. α. **Manipulations.**

L'introduction directe à la coupelle des crasses riches, légèrement liquatées, s'est faite à la *Carolina* (province de *Jaen*), sous forme de saumons de petite dimension, obtenus en faisant l'agglomération par un peu de plomb liquaté. Les crasses riches étaient *filées* sur une certaine quantité de plomb riche. La combustion vive du zinc sous le vent était, croyait-on à cette époque, la cause de pertes considérables en argent. Sous l'empire de cette crainte (26), on a évité cette combustion et produit un grillage sans vent. Le travail se réduisait donc à des périodes intermittentes et successives, consistant en oxydations du zinc, lentes, sans vent, suivies de scorifications rapides, avec vent, de l'oxyde de zinc, formé en présence des litharges : on s'aidait quelquefois d'un peu de carbonate de soude brut, ou même de quartz blanc. Grâce à ces flux, on produisait une scorie un peu moins épaisse et filandreuse, mais toujours dure à traiter ultérieurement. La teneur trop grande en argent de cette scorie, provenant de la scorification du plomb enrichi, constituait le désavantage réel de l'opération : la volatilisation de l'argent, attribuée à la combustion du zinc, était en réalité relativement insignifiante.

Ce procédé est au fond le procédé actuel du *Hartz*, où l'on oxyde le zinc préalablement par la vapeur d'eau, pour coupeller ensuite le magma, ainsi que le décrit M. Grüner (page 21, *Notes additionnelles*). La réflexion de cet illustre savant qui termine la page 21 est donc à rectifier.

Ce même procédé de la *Carolina* est aussi au fond celui que nous avons modifié ensuite, à *Sampier d'Arena* (*Gênes*) : là l'oxydation des crasses avait lieu par grillage préalable, dans un four à réverbère, à sole trachytique d'Antibes et sous un bain de plomb, sans vent.

Les deux cas qui viennent d'être cités, *Hartz* et *Gênes*, sont donc réellement tous deux des variantes du procédé de la *Carolina*, et qui plus loin se retrouveront décrits comme fonctionnant aujourd'hui régulièrement, après oxydation préalable du zinc des crasses riches.

Les mêmes difficultés, dues à l'infusibilité de l'oxyde de zinc et à la formation forcée d'une scorie très pâteuse et très réfractaire, même au four à manche, rendent ces deux procédés encore aujourd'hui difficiles et assez dispendieux. Mais ce qui, à cette époque (1856), rendait l'opération générale de la désargentation au zinc réellement peu viable encore, c'était, en outre de la teneur en argent des scories, l'impureté des plombs marchands zingueux, mal raffinés. Sans ce dernier échec, il est probable que la méthode de la *Carolina* eût survécu, comme en effet le démontre le retour à ce procédé, suivi aujourd'hui au *Hartz*, depuis qu'on y a introduit la vapeur d'eau comme oxydant du zinc, tant pour les plombs marchands que pour les crasses riches.

481. β. **Appareils.**

La coupelle anglaise, pour ce travail, était faite avec un mélange de 2/3 de marnes argileuses et 1/3 d'os.

482. γ. **Coût.**

Le coût du travail des crasses riches est donc celui de la coupelle. Seulement, à cause des difficultés de l'opération et des conditions locales, c'est la formule la moins économique et que nous avons donnée pour la coupellation en Espagne (III), que nous adoptons : $27 + 0{,}825\ n$. Pour 6t,193 de crasses riches, il vient $167{,}21 + 5{,}11\ n$, et, pour 1 tonne de plomb brut le 1/100e : $1{,}672 + 0{,}051\ n$ (XVII).

D′. *Travail des résidus.*

483. α. **Manipulations. — β. Appareils.**

Les résidus sont traités au four à réverbère et au four à manche : les quantités fournies par 1t de plomb brut sont d'ailleurs, en conservant les abréviations précédentes :

	R	V	L	S	TOTAL
A′	20kg	300kg			
B′				100kg	
C′			43kg	14,5	
Total. . .	20	300kg	43	114,50	477kg,50

484. γ. **Coût.**

La formule (VIII) du travail des résidus leur est applicable :

$$3{,}385 + 0{,}165\ n.$$

E′. *Retours d'opération. Prix de revient.*

485. La quantité de plomb qui retourne au travail est de 254k,10 du four à réverbère, et 45k,9 du four à manche; en tout 300 kilog. par tonne.

Le coefficient de retour est donc 0,30.

486. En résumant, on trouve pour frais totaux :

Raffinage préalable	P	1,800 + 0,100 *n*
Zingage.	P	5,050 + 0,216 *n* + Zk
(XVII) Crasses riches	P	1,672 + 0,051 *n*
Résidus.	P	3,385 + 0,165 *n*
Retours d'opération.		0,50 P
Somme.		15,479 + 0,691 *n* + 1,50 Zk

VII. Procédé Baron. (Volatilisation du zinc au creuset.)

A′. *Raffinage préalable.*

487. Ce procédé a été appliqué à l'usine de la Pise par le regretté M. Baron, qui fut un de nos plus expérimentés ingénieurs métallurgistes.

488. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.** — *γ.* **Coût.**
Nous appliquons ici les observations indiquées plus haut. Le raffinage préalable ne se pratiquait point.

La formule pour le coût de ce raffinage est d'ailleurs : $1,80 + 0,10\,n$ (VI).

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

489. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.**
Voici la description que donne M. Grüner (page 70, etc., de son Mémoire) du procédé de zingage suivi à la Pise :

« Le plomb est fondu dans une chaudière de pattinsonnage de la contenance de 5 tonnes. Le plomb renferme par tonne 1000 à 1500 gr. d'argent. Pour l'enlever, il faut 2 % de zinc, ce qui fait 90 à 100 kilog., dont on ne prend d'abord que la moitié ou le tiers. On place les fragments dans une casserole en fer battu, percée de trous ; le couvercle est fermé à l'aide d'une clavette et le tout en cet état, plongé dans la chaudière, en se servant d'un fort manche en fer. Avec cet appareil, on brasse le bain, en sorte que le zinc, à mesure qu'il fond, remonte en gouttelettes au travers du plomb. A la suite d'un repos, plus ou moins prolongé, on enlève les croûtes qui se figent à la surface. puis on opère de la même manière avec le deuxième et le troisième tiers du zinc. L'opération est achevée en quatre à cinq heures. Ainsi, entre chaque brassage, il n'y a guère plus d'une heure de repos, ce qui certainement ne suffit pas; aussi le plomb pauvre retient encore 10 à 15 gr. d'argent par tonne. »

« Lorsqu'on a rassemblé un certain poids de croûtes de zinc argentifères (crasses riches), on les chauffe à part dans une chaudière, comme à Braubach. Il s'en écoule du plomb par liquation et l'on en retire les crasses concentrées. Le plomb liquaté rejoint le plomb primitif brut. Le plomb pauvre est affiné au réverbère, jusqu'à ce que le zinc soit entièrement éliminé. »

Nous indiquons en passant que la quantité mise en travail de 5 tonnes est le tiers ou le quart de ce que l'on charge généralement aujourd'hui dans une chaudière de zingage; le gain qui résulte de cette augmentation de la charge, au point de vue du temps et de l'économie de la main-d'œuvre, est évident.

490. *γ.* **Coût.**
Nous appliquerons la formule de zingage (XIII) au procédé de M. Baron, car les modifications, faciles à apporter à cette partie des opérations, donneraient lieu à une diminution des frais :

$$5,050 + 0,216\,n + \text{Zk}.$$

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

491. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.** — Nous continuons la description de M. Grüner.

« Les crasses enrichies sont chauffées dans un creuset au rouge. Il reste un culot de plomb, que l'on coupelle au four anglais; le zinc est sacrifié. » Cette fonte au

creuset (ainsi que du reste la distillation des crasses riches en cornue), avait été pratiquée à l'usine de la *Carolina*, dès 1856 : on a dû y renoncer, à cause de l'attaque des creusets par le plomb, de la dépense en combustible et de la perte de zinc, qui est totale.

492. γ. **Coût.**

« On voit, dit M. Grüner, en résumé, que le procédé est simple, mais un peu primitif.

« On perd tout le zinc et 2 à 3 pour 100 de plomb; quoique les frais soient :

Main-d'œuvre		$5^{fr},85$
Houille		3 ,80
Total.	Fr.	9 ,65

par tonne, l'ensemble des frais, y compris le zinc et le plomb perdus, dépasse néanmoins 45 francs par tonne de plomb. C'est évidemment trop, et pourtant il y a encore bénéfice, lorsqu'on compare ce prix aux 60 francs que réclament par tonne de plomb les pattinsonneurs de Marseille. Mais il est aisé de voir, d'après les remarques déjà faites, que de légères modifications réduiraient les pertes et que la dépense totale devrait pouvoir être ramenée à 20 ou 25 francs. »

La perte absolue du zinc (à l'époque des essais de la Carolina, il valait, en Espagne, 700 fr. la tonne) nous paraît toujours un obstacle insurmontable, pour ramener le prix de revient général aussi bas.

Le coût de l'opération totale étant, d'après ce qui précède : 5,85 + 3,80, pour $n = 20$ fr., prix de la tonne de charbon à la Pise, il vient, comme formule générale :

	$5,85 + 0,19\,n$; et,
en déduisant le coût du raffinage préalable :	$1,80 + 0,10\,n$. (VI)
Il reste :	$4,05 + 0,29\,n$. (XVIII)

pour prix de revient du travail des crasses riches au creuset, car les frais du traitement des résidus et les retours d'opération ne sont pas compris dans le prix de $9^{fr},65$ ci-dessus.

D'. *Travail des résidus.*

493. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**—Les manipulations et les appareils sont les mêmes que ceux que nous avons indiqués jusqu'à présent. En désignant par les lettres R, V, L, S les diverses espèces de résidus, la quantité fournie par tonne de plomb brut est la suivante :

	R	V	L	S	TOTAL
A'	20^{kg}				
B'		300^{kg}			
C'			43^{kg}	$14^{kg},5$	
Total. . .	20^{kg}	300^{kg}	43^{kg}	$14^{kg},50$	$377^{kg},50$

494. γ. **Coût.**

La formule (VIII) est ici applicable : $3,385 + 0,165\,n$.

E'. *Retour d'opérations. Prix de revient.*

495. La quantité de plomb retournant au travail est de $144^{kg},20$ du four à réverbère, $45^{kg},8$ du four à manche, par tonne de plomb d'œuvre, soit en tout 190^{kg}. Le coefficient de retour d'opération est donc de 0,19.

496. Le prix de revient résumé est, par suite :

Raffinage préalable.	P.	$1,800 + 0,100\,n$
Zingage.		$5,050 + 0,216\,n + Zk$
(XVIII) Crasses riches.		$4,050 + 0,290\,n$
Travail des résidus		$5,585 + 0,165\,n$
Retours d'opérations.		$0,19\ P$
Somme.		$17,000 + 0,917\,n + 1,19\,Zk$

VIII. Procédé Flach. (Volatilisation et scorification du zinc au four a manche)

A'. *Raffinage préalable.*

497. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.** — Il ne s'exécute que dans quelques usines et au four à réverbère.

498. γ. **Coût.**
Mêmes réflexion et formule (VI) que ci-dessus : $1,80 + 0,10\,n$.

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

499. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.** — Le zingage et la liquation se pratiquent à Burgfeyer, etc., comme partout. Le raffinage des plombs zingueux se fait au four à manche, avec des scories pauvres et du sable siliceux (page 16, *Notes additionnelles*). M. Grüner ajoute : « Le déchet doit être considérable et l'affinage incomplet, malgré le perchage (poling), auquel on soumet encore le plomb ainsi refondu. » Aujourd'hui (depuis 1866), le raffinage se fait au four à réverbère, avec admission de vapeur, pour certaines usines du bassin du Rhin.

500. γ. **Coût.**
La formule du zingage (586), adoptée jusqu'à présent : $5,050 + 0,216\,n + Zk$, est celle que nous appliquerons, comme étant celle qui représente les frais les plus économiques pour cette opération, le raffinage des plombs zingueux compris. La liquation est poussée de manière à ne conserver dans les croûtes que 1 3/4 à 2 1/4 pour 100 du poids du plomb brut d'origine [Voir (350), (370), (371)].

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

501. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.** — Le travail consiste à « refondre « les crasses de zinc argentifères dans un four à manche avec des matières plombeuses

et des scories de puddlage. On se débarrasse donc ainsi, en dernière analyse, du zinc, par voie de scorification et de volatilisation, ce qui ne saurait avoir lieu sans de sensibles pertes sur le plomb et l'argent. »

Telle est la description donnée par M. *Grüner* (*Etat actuel*, etc., page 16). « La « proportion des crasses de zinc argentifères, ajoute-t-il, est de 2, 4, 6 et 7 pour 100 du plomb brut, pour des teneurs respectives de 0kg,250, 1 kilogramme, 3 kilogrammes et 5 kilogrammes d'argent par tonne. »

Dans une annexe (p. 25), et sur les indications de M. *Sieger*[1], M. *Grüner* « constate que le zinc est volatilisé ou entraîné sous forme d'oxyde par les scories, et le plomb obtenu est coupellé ».

« On traite : 1000 kilogrammes d'alliage, avec un poids de scories de :
1410 kilogrammes
Total : 2t,41 »

« On passe en crasses riches 5 tonnes par 24 heures et on consomme 344 kilogrammes de coke; les scories produites ne renferment que 0,387 pour 100 de plomb et *très rarement* un peu d'argent. Cette dernière assertion, ajoute M. Grüner, me surprend beaucoup : ce serait le premier exemple d'un lit de fusion riche, produisant des scories aussi pauvres. Il est vrai que, pour diminuer les pertes par volatilisation, on charge l'alliage directement vers le milieu de la cuve, à 1 mètre au-dessus du gueulard, ou 1m,50 au-dessus des tuyères. »

Le Dr J. Percy (p. 174, *Metallurgy of Silver*) ne s'explique point, avec raison, la prise d'un brevet pour un procédé qui repose sur le four à manche, appareil depuis de longs siècles dans le domaine public[2]. Il qualifie les opérations du procédé du zinc par M. Flach de « *alleged improvements* » (prétendus perfectionnements). M. Grüner traitait de « *procédé barbare* » (page 16, *Notes additionnelles*), le raffinage des plombs zingueux pauvres et surtout la refonte du plomb riche de l'alliage ternaire au four à cuve, instrument imparfait s'il en fut.

Le four à manche est en effet un outil primitif, qui ne peut guère se recommander, si l'on se rend compte des difficultés de ce travail, qui échappe pour ainsi dire aux yeux, au contraire du four à réverbère, où l'œil peut mieux surveiller et éviter aisément des volatilisations considérables de métaux : c'était, croyons-nous, le dernier appareil métallurgique à choisir, pour une manipulation aussi délicate que celle du raffinage du plomb et de l'extraction de l'argent des crasses riches.

M. Bruno Kerl indique que « c'est un procédé simple, rapide, peu coûteux « comme installation, qui ne *semble* pas devoir donner de grandes pertes en plomb, « mais de notables pertes en argent. »

Cette opinion, émanant d'un homme aussi compétent en ces matières, avec cette remarque « qu'en marchant à gueulard obscur, à 157 millimètres seulement de « pression d'eau comme vent, les résultats sont bons », n'a guère pour correctif que le fait qu'à Tarnowitz (berceau de la distillation des crasses riches, abandonnée à deux reprises pour tomber finalement sur le procédé du four à manche)

1. Mise en parallèle des procédés Flach et Cordurié, par M. H. Sieger.

2. Nous n'avons jamais songé à breveter le procédé du traitement à la coupelle des crasses riches ; le zingage par la boîte plongeante et l'agitateur, etc., étaient seuls brevetables et ont, en effet, fait seuls l'objet du brevet de 1856 (page 6).

on recueille en fumées, dans les chambres de condensation, environ 30 % du zinc employé. Nous avons mis en présence les opinions des trois plus éminents métallurgistes de notre époque, Percy, Grüner et Kerl : au lecteur à choisir, ou plutôt à se faire une opinion personnelle en cette matière.

Le procédé Flach a été mis en exploitation dans les diverses usines suivantes :

Call.	La fonte se faisait avec des mattes plombeuses, des abstrich et 33 % de scories de fer, dans un four à 3 tuyères.	Remplacé par la distillation (procédé Balbach).
Braubach.	Fonte avec 30 % de scories de fer, carbonate de chaux, scories plombeuses, dans un four à 3 tuyères.	
Ems.	Le procédé a été amélioré par M. Hermann ; la fonte s'opère avec moitié de scories de fer, moitié de scories plombeuses et 13 millimètres de pression de mercure.	
Commern.	Idem.	
Stolberg.	Idem.	Remplacé par la distillation (cornues Laudsberg).
Bindsfeldhammer (près Stolberg).	Idem. Fonte, au four Pilz, avec 1,45 % de scories de fer, 4,56 % de scories de plomb et mattes plombeuses.	
Mechernich.	Idem.	Remplacé par la distillation (procédé Balbach).
Haut-Hartz.	Idem.	Remplacé par la coupellation, puis par distillation (procédé Balbach).
Parr (Angleterre).	Idem. Fonte au four écossais.	

502. γ. **Coût.**

En partant des chiffres fournis par M. Sieger, le travail des crasses riches par la fonte au four à cuve peut se chiffrer comme suit, en prenant pour base les frais ordinaires d'un four à manche fonctionnant économiquement :

Main-d'œuvre, par 24 heures :	21 fr.
Vent, scories, etc. :	15
	36 fr.
Combustible (344 kg. : coke) : $5 \times 0{,}35\, n'$	
(n' désignant le prix de la t. de coke).	$1{,}75\, n'$.

Pour 1 tonne de crasses riches, il faut prendre le 1/5, puisqu'on passe 5 tonnes par 24 heures : $7{,}20 + 0{,}35\, n'$ est donc la formule du coût.

Pour les 6t,19 de crasses riches (fortement concentrées du reste), d'une opération de 100 tonnes de plomb brut d'origine, il vient :

$$44{,}57 + 2{,}16\, n' \text{ et, pour 1 tonne de plomb :}$$
$$0{,}445 + 0{,}021\, n' \ (\alpha).$$

Pour fixer les idées, si nous supposons le prix du coke en Allemagne à environ 35 francs la tonne par exemple, cette formule fournirait le prix de 0fr,445 + 0fr,73 = 1fr,18, pour le coût du travail des crasses riches, par tonne de plomb brut (en dehors bien entendu des autres opérations et des pertes de métaux).

Avec le prix du coke en Angleterre à 18 shillings (soit $22^{fr},50$), la formule fournit pour le coût du travail des crasses riches, en Angleterre, par le procédé Flach (usine *Parr*) :

$$0^{fr},445 + 0,021 \times 22,50 = 0,44 + 0,47 = 0^{fr},92.$$

La formule générale du procédé Flach pour les crasses riches : $0,445 + 0,021\ n'$ (α), est fonction du coke. Afin de pouvoir déduire et comparer, sans complications inutiles, nous la ramènerons à être fonction du charbon de houille, qui est le combustible non seulement de tous les autres procédés, mais même des autres opérations du procédé Flach.

En considérant le prix de la tonne de houille comme les 75 pour 100 du prix de la tonne de coke, ce qui pratiquement est suffisamment exact, la valeur de $n = 0,75\ n'$ donne :

$$n' = \frac{n}{0,75} = 1,54\ n$$

La formule devient alors : $0,445 + 0,028\ n$ (XIX), qui est celle que nous emploierons.

Il faut y ajouter encore le prix de la coupellation des plombs riches, qui sont amenés de 7 à 12 pour 100 d'argent.

Par tonne de plomb coupellé, la formule de la coupellation anglaise (la plus économique (282)) donne : $11,92 + 0,41\ n$ (I) ; ce qui — remarquant que le plomb riche produit présente une diminution de poids sur les crasses riches chargées au four à manche de 25 pour 100 (leur contenance en zinc), — correspond, pour $6^t,19$ de crasses concentrées, à $0,75 \times 6^t,19 = 4^t,65$ environ de plomb d'œuvre à coupeller, produit de 100 tonnes de plomb brut d'origine.

Le coût sera donc de $(11,92 + 0,41\ n)\ 4^t,65 = 55,42 + 1,90\ n$, et, pour 1 tonne de plomb brut d'origine : $0,554 + 0,019\ n$ (XX).

Ajoutant les deux formules : (XIX) $0,445 + 0,028\ n$
(XX) $0,554 + 0,019\ n$

il vient pour le coût par tonne $0,999 + 0,047\ n$
pour le travail de l'alliage ternaire et, en chiffres ronds : $1 + 0,047\ n$ (XXI).

D'. *Travail des résidus.*

503-504. α. Manipulations. — β. Appareils.

Voici le tableau des résidus obtenus dans le traitement :

	R	V	L	S	TOTAL
A'	20^{kg}	(?)			
B'					
C'			43^{kg}	14^{k},5	
Total. . .	20^{kg}	(?)	43^{kg}	14^{k},50	(?) 77,50

Les résidus sont fondus au four à manche, dans les fours mêmes où se fait la campagne des crasses riches. On peut donc compter comme nuls les frais de cette opération ; toutefois, on produit des plombs avec le traitement des scories, des litharges, etc., qui doivent retourner forcément au zingage.

E'. *Retours d'opération. Prix de revient.*

505. Les plombs revenant au travail peuvent être estimés à 190 kilogrammes, comme dans le procédé Baron, où tout le zinc est également volatilisé; le coefficient de retour serait alors 0,19.

506. Le résumé total des frais sera par suite :

Raffinage préalable.	P	$1,800 + 0,100\, n$
Zingage	P	$5,050 + 0,216\, n + \text{Zk}$
(XXI) Crasses riches	P	$1,000 + 0,047\, n$
Travail des résidus.	P	» »
Retours d'opérations.		0,19 P
Somme.		$9,341 + 0,432\, n + 1,19\, \text{Zk}$

SECTION III.

DEUXIÈME SÉRIE : PROCÉDÉS AU ZINC DANS LESQUELS LES CRASSES RICHES SONT SULFATÉES, CHLORURÉES OU OXYDÉES.

PREMIÈRE CLASSE : LE ZINC EST PARTIELLEMENT RÉGÉNÉRÉ.

507. Les procédés qui *sulfatent* le zinc de l'alliage ternaire, ou le *chlorurent*, ou *l'oxydent*, tant pour faciliter le traitement que pour bénéficier d'une partie du zinc, à l'état de marchandise commerciale : sulfate de zinc, blanc de zinc, jaune de zinc, oxychlorure de zinc, calamine artificielle, etc., sont les suivants, au nombre de trois et par ordre d'ancienneté :

IX. Procédé *Roswag-Marin :* Traitement par l'acide sulfurique : zinc et acide sulfurique régénérés partiellement.

X. Procédé *Roswag-Marin :* Traitement par l'acide chlorhydrique et le lait de chaux : zinc réalisé partiellement comme *calamine artificielle.*

XI. Procédé *Cordurié :* Traitement par la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique : zinc oxydé (mélangé de plomb), réalisé partiellement comme couleur.

IX. Procédé Roswag-Marin. (Acide sulfurique.)

508. Ce traitement a été essayé pendant plusieurs mois, à l'usine de Sampier d'Arena (Gênes).

A'. *Raffinage préalable.*

509. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.** Le raffinage préalable n'était appliqué qu'aux plombs de retour (du four à réverbère et four à manche). A cause de l'impureté des plombs espagnols traités, quelques-uns *laques*, envoyés par des usines de pattinsonnage et mélangés dans les plombs bruts, il fallut généraliser le raffinage préalable, avant le zingage : il se faisait alors dans les fours à réverbère, à sole de pierre d'Antibes (trachytes). (Voir figures 97, 98 et 99). Avec un canal en fonte, soutenu sur des pieds mobiles, on coulait directement la charge aux chaudières de zingage.

510. *γ.* **Coût.**
La formule : $1,80 + 0,10\,n$ (VI) est à appliquer ici.

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

511. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.** Le zingage se faisait avec la boîte et sans agitateur ; la liquation se faisait dans une chaudière, avec filtre en tôle, placé à la moitié environ de la profondeur de la chaudière.

Le raffinage des plombs zingueux se faisait aux réverbères, dans des fours identiques à ceux du raffinage préalable, mais qui ne servaient qu'aux produits zingueux. Les premières crasses zingueuses métalliques retournaient au zingage prochain. Le perchage au bois achevait le nettoyage du plomb ; l'opération de ce second raffinage, sur 8 tonnes environ, durait 12 heures, charge et décharge comprises.

512. *γ.* **Coût.**
La formule de zingage (XIII), que nous trouverons (579) ci-après : $5,050 + 0,216\,n + Zk$ est celle que nous appliquons.

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

513. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.** Les crasses finement broyées sont attaquées par l'acide sulfurique étendu d'eau, dans des caisses, garnies de serpentins chauffés à la vapeur et doublées de feuilles de plomb. L'action est assez vive ; le dégagement d'hydrogène abondant, et l'attaque assez complète, lorsqu'on prend la précaution de décanter les liqueurs, toutes les fois qu'elles sont voisines de leur point de saturation (44° de l'aréomètre Baumé).

Les sulfates de zinc (et de cuivre, quand ce métal existe dans les crasses riches) sont reçus dans des bassins de décantation, où l'on provoque la cristallisation du zinc, à l'état de sulfate blanc, après l'avoir dépouillé préalablement des traces de cuivre contenues (par sa précipitation par le zinc métallique à l'état de cuivre de cément) : le cuivre est lavé et fondu ou vendu en l'état.

A l'époque de cette installation (1862), la vente du sulfate de zinc ne pouvant se réaliser sur une grande échelle, cette méthode a dû être abandonnée, à cause de l'impossibilité de la réalisation du produit secondaire.

Depuis cette époque, par suite de nouvelles études et de pratiques industrielles récentes, ce produit peut donner lieu, croyons-nous, à des restitutions importantes, à l'aide de l'une des deux méthodes suivantes, non brevetées, mais qui nous paraissent courantes et faciles dans des circonstances spéciales données.

514. 1er *Traitement.* — Le sulfate de zinc, évaporé suffisamment à sec, est introduit dans des cornues en terre, analogues à celles employées pour fabriquer l'acide sulfurique de *Nordhausen* (fabrication à l'aide du sulfate de fer ou couperose verte).

Les produits, qui, en Allemagne, sont de l'acide sulfurique concentré et du *colcothar* (oxyde ferrique), sont ici : pour le sulfate de zinc ou couperose blanche, après la distillation dans le fourneau de galère, de l'acide sulfurique fumant et de l'oxyde de zinc gris, qui peut se revendre ou se traiter comme calamine artificielle.

515. 2e *Traitement.* — On peut encore, purifier du fer, cuivre, etc., le sulfate de zinc, avant de le cristalliser, à l'aide de la précipitation par le chlorure de chaux et le zinc métallique; le premier précipite à chaud les matières, autres que le cuivre, auquel est due la coloration en bleu; on évapore à sec et on obtient alors le sulfate de zinc très blanc et pur. En le mélangeant intimement à 8 pour 100 de charbon de bois en poudre et en distillant la pâte au rouge cerise, dans une cornue à gaz, on expulse l'acide sulfurique à l'état de vapeurs acides, mélangées d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : le résidu est du blanc de zinc (procédé dit de Parnel) (244).

516. Les résidus plombo-argentifères de l'attaque des crasses riches par l'acide sulfurique, en poussière menue, sont parfaitement lavés, puis moulés, sous une presse hydraulique, en briques ou saumons de petites dimensions, qui vont à la coupelle anglaise, où on obtient une coupellation facile et rapide, malgré des traces de zinc.

On a essayé depuis, à Clausthal, le traitement des crasses riches à l'acide sulfurique. L'attaque se faisait, paraît-il, incomplètement, puisque les crasses riches tenaient encore, après l'action de l'acide, 12 pour 100 de zinc.

La composition de ces crasses riches, après l'attaque, était la suivante :

Plomb	85,570
Argent	1,915
Cuivre	1,670
Zinc	9,920
Eau	0,304
Acide sulfurique	1,110
Idem, combiné au plomb	1,475
	99,964

M. le Dr J. Percy opine que l'acide chlorhydrique convient mieux : il est en effet meilleur marché.

Cette même réflexion et l'absence d'écoulement du sulfate de zinc ont conduit, à Sampier d'Arena, au procédé dont la description va suivre et qui est basé sur l'emploi de cet acide. Ajoutons toutefois que l'attaque des crasses riches,

incomplète à Clausthal, — ce qui a arrêté les essais, — réussissait bien à Sampier d'Arena [1], grâce à l'emploi de la vapeur comme chauffage, aux décantations fréquentes et à un broyage très fin.

517. γ. **Coût.**

Le coût de l'attaque des crasses riches par l'acide sulfurique est le suivant :

1 tonne de crasses riches exige :

Main-d'œuvre.	$5^{fr},50$
Acide sulfurique : $0^t,50$ à 50° B., à 200 francs la tonne	100 »
	$105^{fr},50$

150^{kg} de houille pour la vapeur, la cristallisation du sulfate, le broyage, la presse hydraulique, etc. : $0^t,15$, à n francs la tonne : $+ 0,15\ n$.

et, pour $6^t,19$ de crasses riches, correspondant à 100 tonnes de plomb brut :

$640^{fr},66 + 0,93\ n$; et par conséquent, pour 1 tonne de plomb brut :

6 ,40 + 0,009 n (XXI) ; à quoi il faut ajouter la coupellation de 64 pour 100 de plomb riche, et par suite appliquer la formule XIV (462) :

$$0,472 + 0,016\ n.$$

La somme des frais par tonne de plomb brut est donc : 6,872 + 0,025 n (XXII) [2].

En faisant entrer en ligne de compte les rentrées d'oxydes de zinc et même d'acide sulfurique qui peuvent se faire aujourd'hui et n'étaient pas exécutées anciennement, le chiffre du coût s'abaisse évidemment d'une manière notable.

A. 1[er] *Traitement du sulfate de zinc. — Régénération de l'acide sulfurique et du zinc, à l'état de calamine artificielle.*

Le zinc de $6^t,193$ de crasses riches, provenant de 100 tonnes de plomb brut (572) (d) représente : $1^t,644$.

L'oxyde de zinc correspondant pèse : 2549 kilogrammes.

Le sulfate de zinc par conséquent (cristallisé) 7574 kilogrammes. [3].

La dépense pour le traitement par distillation (système Nordhausen) consiste en :

Main-d'œuvre :	50 fr.
Combustible : (pour la distillation de l'acide sulfurique) houille $1^t,500$ à n francs la tonne.	1,50 n
Cornues, ruptures, etc..	55 fr.
Total pour 100 tonnes ou $1^t,644$ de zinc métallique.	65 fr. + 1,50 n.

Soit, pour une tonne de plomb brut d'origine : 0,65 + 0,015 n (XXIII). L'oxyde de zinc

1. A cette même usine de Sampier d'Arena, près de Gênes, où se firent les deux précédents essais, un troisième essai, à l'acide sulfurique *concentré*, fut pratiqué dans une chaudière en *fonte*. Les raffineurs d'or et d'argent savent que l'acide sulfurique *concentré* n'attaque pas la fonte d'une chaudière portée à la température d'ébullition de l'acide ; celui-ci s'empare de l'argent à l'état de sulfate ; c'est ainsi qu'on le sépare de l'or, par le procédé de M. Poisat. L'expérience réussit assez bien ; mais le plomb et le zinc ne s'appauvrissent jamais suffisamment, de sorte que le reliquat plombo-zingueux argentifère exige un nouveau traitement spécial : il semble alors plus simple de suivre dès le principe ce dernier, quel qu'il soit : toutefois cette idée est à reprendre, croyons-nous.

2.
$$\begin{array}{r} 6,400 + 0,009\ n \\ 0,472 + 0,016\ n \\ \hline 6,872 + 0,025\ n \end{array}$$

3. Il tient 7 équivalents d'eau et seulement 22,6 pour 100 de zinc métallique.

produit est d'ailleurs de $25^{kg},49$, par tonne de plomb brut; l'acide sulfurique régénéré, les 90 pour 100 de celui qui a été dépensé, soit : $0,90 \times 3^{t},096$ [1] $= 2^{t},785$ pour 100 tonnes, soit : $27^{kg},85$ par tonne de plomb brut.

B. 2° *Traitement, dit procédé Parnel. — Restitution du blanc de zinc seul.*

Ce produit pèse $2^{t},349$, provenant de $7^{t},374$ de sulfate de zinc, sans retour d'acide sulfurique. La dépense est par tonne de crasses riches :

Chlorure de chaux : pour blanchir, $0^{t},016$ à 350 fr. la tonne. . . .	$5^{fr},60$
Main-d'œuvre :	27 ,50
Charbon de bois : (8 pour 100) $0^{t},800$ à $29^{fr},50$ la tonne.	25 ,60
Réparations diverses, cornues, etc. :	18 ,75
Total. . . . . . . Fr.	75 ,45

Combustible : $1^{t},500$ soit $1,50\ n$.

Le tout peut s'écrire : $75,45 + 1,50\ n$ et, pour $6^{t},193$ de crasses riches ou 100 tonnes de plomb brut (correspondant à 1,644 de zinc ou 2349 kilogrammes d'oxyde ou 7374 kilogrammes de sulfate de zinc) :

$467 + 9,28\ n$ et, pour 1 tonne de plomb brut, par conséquent :

$4,67 + 0,09\ n$ (XXIV). La production ou restitution, dont la valeur est à déduire des frais, correspond à $23^{kg},50$ de blanc de zinc, par tonne de plomb brut.

D'. *Travail des résidus.*

518. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

Les résidus qu'on obtient sont :

	R	V	L	S	TOTAL
A'	20^{kg}				
B'		300^{kg}	43^{kg}	100^{kg}	
C'				14,50	
Total. . .	20^{kg}	300^{kg}	43^{kg}	$114^{kg},50$	$477^{kg},50$

519. γ. **Coût.**

La formule du coût est :

$$3,585 + 0,165\ n \text{ (VIII)}.$$

E'. *Retours d'opération. Prix de revient.*

520. Les plombs provenant du four à réverbère sont : $254^{kg},1$ par tonne de plomb brut; ceux du four à manche : $45^{k},9$. Total 300 kilogrammes.

Le coefficient de retour est donc 0,50.

1. $6^{t},193 \times 0,50 = 3^{t},096$. L'acide sulfurique nécessaire est $0^{T},50$ pour 1 tonne de crasses riches, et pour $6^{T},19$ de crasses riches : $3^{T},096$.

521. En résumant les coûts partiels, nous obtenons la somme suivante :

Raffinage préalable.	P	$1,800 + 0,100\,n$
Zingage, etc.	P	$5,050 + 0,216\,n + Zk$
(XXII) Crasses riches.	P	$6,872 + 0,025\,n$
Travail des résidus.	P	$3,585 + 0,165\,n$
Retours d'opérations.		0,30 P
Somme.		$22,239 + 0,657\,n + 1,30\,Zk$

522. Si on fait la régénération par le *premier Traitement* (Acide sulfurique et calamine artificielle), la formule des crasses riches :

(XXII)	$6,872 + 0,025\,n$	s'augmente des frais :
(XXIII)	$0,650 + 0,015\,n$	
	$7,522 + 0,040\,n$	

et la formule générale se transforme en :

Raffinage préalable	P	$1,800 + 0,100\,n$
Zingage, etc	P	$5,050 + 0,216\,n + Zk$
Crasses riches.	P	$7,522 + 0,040\,n$
Travail des résidus.	P	$3,585 + 0,165\,n$
Retours d'opération		0,30 P
Somme		$23,084 + 0,677\,n + 1,30\,Zk.$

Restitution : calamine artificielle : $25^{kg},49$ et acide sulfurique : $27^{kg},85$ par tonne de plomb brut.

523. Si on fait la régénération du zinc par le *deuxième Traitement* (blanc de zinc seul), la formule des crasses riches :

(XXII)	$6,872 + 0,025\,n$	s'augmente des frais :
(XXIV)	$4,670 + 0,090\,n$	et devient :
	$11,542 + 0,115\,n,$	

et la formule générale devient alors :

Raffinage préalable.	P	$1,800 + 0,100\,n$
Zingage.	P	$5,050 + 0,216\,n + Zk$
Crasses riches.	P	$11,542 + 0,115\,r$
Travail des résidus.	P	$3,585 + 0,165\,n$
Retour d'opérations		0,30 P.
Somme		$28,31 + 0,774\,n + 1,30\,Zk$

Restitution : blanc de zinc : $23^{kg},50$.

X. Procédé Roswag-Marin. (Acide chlorhydrique et lait de chaux.)

A'. *Raffinage préalable.*

524. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**
Mêmes réflexions que plus haut.

525. γ. **Coût.**
La formule (VI) : $1,80 + 0,10\,n$ s'applique.

B'. *Zingage. Raffinage des plombs zingueux.*

526. α. **Manipulations. — β. Appareils.**
Mêmes observations que ci-dessus

527. γ. **Coût.**
La formule (XIII) (579) : 5,050 + 0,216 n + Zk, s'applique.

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

528. α. **Manipulations. — β. Appareils.**

Après l'insuccès relatif de l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique fut essayé à son tour sur les crasses riches, comme réactif à meilleur marché. Le zinc est attaqué parfaitement par l'acide chlorhydrique ; malheureusement le résidu zingueux, c'est-à-dire le chlorure de zinc, dans lequel le zinc se trouve condensé (non intégralement, du reste), était à cette époque également sans valeur commerciale. De plus, le plomb est lui-même attaqué; il se forme du chlorure de plomb et en même temps de l'oxychlorure de plomb. En effet le plomb, aussitôt qu'il y a un peu d'oxyde de plomb en présence, ce qui est inévitable dans les usines, se chlorure facilement au contact de l'air en présence de l'acide chlorhydrique, et, surtout à l'aide de la chaleur ; l'oxychlorure de plomb favorise à son tour la chloruration du plomb, et non seulement le sel formé attaque rapidement les chaudières en fonte, mais il rend en outre l'opération ultérieure de la coupelle difficile : l'isolement du zinc d'avec le plomb, qui est l'objectif poursuivi, n'est pas complètement atteint. Ces remarques sont également applicables au procédé *Cordurié*, dont nous allons nous occuper tout à l'heure et constituent une très sérieuse difficulté dans l'exécution pratique.

A cette même date des expériences de 1863, le chlorure de zinc n'ayant reçu aucune application industrielle, le procédé à l'acide chlorhydrique a été mis au même niveau que celui à l'acide sulfurique ; on en est revenu alors au grillage de l'alliage ternaire au four à réverbère, qu'on supposait, avec raison, plus facile et plus économique.

Peu à près, le procédé à l'acide chlorhydrique put devenir pratique, en traitant le chlorure de zinc obtenu par un lait de chaux ou même par l'ammoniaque liquide ou gazeux, ainsi que nous l'avons pratiqué pour les minerais de plomb zincifères (blendes et galènes)[1].

On obtient comme résidus : du blanc de zinc, ou (si l'on n'a pas blanchi au chlorure de chaux) de la calamine artificielle. A côté de ces produits, on obtient en même temps du *chlorure de calcium*, sans valeur, dans le premier cas, et du *sel ammoniac*, de très bonne vente, dans le second cas.

Ce serait entrer dans de trop longs détails que de spécifier toutes ces variantes, et cependant leur histoire ne laisserait pas que d'être d'une certaine utilité aux désargenteurs. Indiquons toutefois qu'en traitant le chlorure de zinc par le *lait de chaux*,

1. Ce procédé est en marche à Ripley (Angleterre).

on utilise bien le zinc des crasses riches (oxyde de zinc blanc); l'emploi de l'ammoniaque, sauf dans certains centres manufacturiers spéciaux, ne donne point d'applications faciles et économiques, tant que cet alcali n'atteint pas des prix très bas et sérieusement industriels. Sur la réalisation de cette calamine artificielle [1], nous avons donné, dans la Première Partie (246), les détails techniques et financiers nécessaires.

529. γ. **Coût.**

Le calcul du prix de revient des crasses riches, traitées par l'acide chlorhydrique et le lait de chaux, par tonne de plomb d'œuvre, est le suivant :

Main-d'œuvre :	$2^{fr},50$
Acide chlorhydrique : (20 kilogr. à 50 francs) . . .	1 ,25
Lait de chaux :	0 ,65
	$4^{fr},40$
Combustible :	0,05 *n*.

ce qui donne la formule :

$$4,40 + 0,05\ n \text{ (XXV)}.$$

En y ajoutant les frais de coupelle (462) pour la coupellation de 64 % du plomb riche contenu :

$$0,472 + 0,016\ n \text{ (XIV), on trouve : } 4,872 + 0,066\ n. \text{ (XXVI)}.$$

La restitution est de $25^{kg},50$ de calamine artificielle.

D'. *Travail des résidus.*

530. α. **Manipulations. — β. Appareils.**

La quantité de résidus, à traiter au four à réverbère et au four à manche, est :

	R	V	L	S	TOTAL
A'	20^{kg}	300^{kg}			
B				100^{kg}	
C'			103^{kg}	14, 5	
Total. . .	20^{kg}	300^{kg}	103^{kg}	$114^{kg},50$	$537^{kg},50$

531. γ. **Coût.**

La formule : 3,385 + 0,165 *n* (VIII) s'applique.

E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

532. Le poids des plombs à four à réverbère est de $296^{kg},1$; celui des plombs provenant du four à manche de $45^{kg},9$; total 342 kilogrammes. Le coefficient de retour d'opérations est donc de 0,34.

1. En réalité, le produit, qui reçoit ce nom, est un mélange de zinc et d'oxychlorure du même métal ; ils se carbonatent tous deux lentement à l'air, en se desséchant : c'est d'ailleurs un excellent minerai de zinc, facile à réduire.

533. En résumant les frais des diverses opérations, nous trouvons la somme suivante :

Raffinage préalable	P	1,800 + 0,100 *n*
Zingage, etc.		5,050 + 0,216 *n* + Zk
(XXVI) Crasses riches.		4,872 + 0,066 *n*
Travail des résidus		5,385 + 0,165 *n*
Retours d'opération		0,34 P
Somme.		20,24 + 0,752 *n* + 1,34 Zk.

XI. Procédé Cordurié. (Acide chlorhydrique, vapeur d'eau.)

A'. *Raffinage préalable.*

534. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

Les plombs bruts ne sont pas affinés généralement. Cette opération se pratiquait quelquefois, au Havre, dans la chaudière même de désargentation, avant l'introduction du zinc.

535. γ. **Coût.**

Les frais de l'opération se trouvent par suite confondus dans ceux du zingage ci-après.

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

536. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

L'opération du zingage se faisait, au Havre, en dernier lieu, dans les chaudières de la batterie Pattinson, en même temps que l'affinage préalable et le raffinage définitif.

L'appareil primordial de M. Cordurié, décrit par M. Grüner (p. 72, *Etat actuel*, etc.), consistait en trois chaudières : l'une supérieure pour le zingage et deux autres inférieures pour le raffinage ; la première recevait la boîte plongeante et l'agitateur; elle était garnie à sa base de deux tuyaux d'écoulement, conduisant le plomb dans les chaudières inférieures, en ouvrant une clef ; les chaudières inférieures étaient garnies d'un couvercle et munies d'un tube latéral en U, renversé, à deux branches, l'une mobile, l'autre fixe, et enté sur une tuyauterie de vapeur enfermée, pour se surchauffer, dans les carneaux des chaudières mêmes. De grandes chambres de condensation en tôle recueillaient les poussières.

L'appareil a depuis été simplifié et est devenu celui qui a été représenté fig. 92 : on a conservé les chambres de condensation, pour les oxydes entraînés par la vapeur d'eau. La boîte et l'agitateur sont mis en mouvement par une manivelle qui communique le mouvement à un arbre horizontal, et à l'aide d'un pignon et d'une roue dentée, à l'arbre vertical qui porte la boîte. La manœuvre du plongeage de l'outil (boîte et agitateur) exige l'effort de trois hommes ; lorsque la boîte chargée atteint presque le fond de la chaudière, une clavette y maintient la boîte à ce niveau : tout ce système est porté par un petit chariot roulant sur des rails (voir 353).

Dans la figure 113 (reproduction de la fig. 92), AE est la branche mobile du tube

en U de vapeur ; B, l'arbre vertical, qui supporte la boîte C et l'agitateur ; F, la manivelle ; KK', le massif de la chaudière, dans lequel se trouve le carneau pour surchauffer la vapeur ; G, le foyer ; H, le cendrier, et L, l'escalier de service pour le chauffeur.

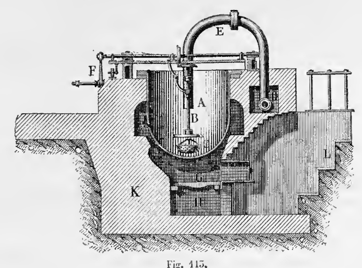


Fig. 115.

Nous donnons la description du procédé Cordurié faite par M. Grüner ; le lecteur fera aisément, après ce qui vient d'être dit, les modifications de détail, qui proviennent du changement de travail dans une chaudière unique : cette description est précédée et parsemée de diverses réflexions, qui émanent du regretté professeur de métallurgie de l'École des Mines de Paris et ajoutent plusieurs données importantes à celles que nous réunissons dans ce travail.

« Lorsqu'un plomb renferme déjà un peu de zinc, une même quantité de zinc nouveau lui enlèvera plus d'argent que s'il était pur. L'antimoine et le cuivre montent, avec le zinc et l'argent, à la surface du plomb, ce qui pourrait gêner dans le travail ultérieur. Il faut donc aussi, comme pour le pattinsonnage, affiner d'abord, au moins en partie, les plombs bruts impurs. M. Cordurié a constaté aussi que l'on peut désargenter le plomb, soit par plusieurs zingages répétés, soit par une opération unique, mais alors en brassant bien, puis laissant refroidir, chauffant de nouveau, refroidissant encore, et ainsi de suite à plusieurs reprises. Ces faits confirment les observations faites à Tarnowitz par M. Karsten. Il est probable, au reste, que ce ne sont pas tant les alternatives de température que le repos prolongé qui favorise la désargentation. En maintenant le plomb sur le feu, il s'y établit des courants ; le plomb échauffé monte à la surface, rencontre la couche de zinc, lui abandonne l'argent, puis redescend pour faire place à d'autres filets chauds, etc. »

« Le succès de l'opération semble donc dépendre surtout de la durée de la période de repos ; et, à ce point de vue, on pourrait se demander si l'on a raison

de préférer à une opération unique plusieurs zingages successifs, toujours accomplis d'une façon hâtive, sans repos suffisamment prolongé. »

« Le plomb est fondu. . . . . Le zinc est placé dans une boîte en fer percée de trous, et cette boîte est fixée à l'extrémité d'un arbre vertical, auquel on peut donner un mouvement de rotation. Le même arbre porte, au-dessus de la boîte à zinc, un agitateur à hélice qui prolonge le parcours des gouttelettes de zinc. On retire l'appareil peu après la fusion complète du zinc, mais on brasse encore le bain, à bras d'hommes, pendant quelques minutes, en se servant d'écumoires. On laisse ensuite refroidir, on écume les croûtes de zinc argentifères et on les transporte dans une petite chaudière voisine. Là on les liquate (comme à la Pise), pour avoir d'autres croûtes plus riches, et le plomb liquaté retourne à la chaudière supérieure, où on le mêle à du plomb brut nouveau. »

« En général, on soumet ainsi le même plomb à trois zingages successifs, échelonnés de trois en trois heures; tandis qu'un seul zingage, avec chauffage et repos de quatre à cinq heures, semblerait devoir suffire, d'après les expériences faites à Tarnowitz. »

« La quantité totale de zinc est de 10 kilogrammes par tonne, pour des plombs à 0,001 d'argent. Pour les fortes teneurs, il en faut 15 à 20 kilogrammes. »

« Le plomb étant désargenté, ..., on abaisse le dôme en tôle, on le chauffe au rouge et on y fait passer de la vapeur surchauffée. L'hydrogène et l'excès de vapeur s'échappent par un conduit spécial, qui se rend dans la chambre de condensation, où l'on peut recueillir les oxydes entraînés, qui sont du reste en faible proportion[1]. »

« Le fer, le zinc et même une partie de l'antimoine, en présence du zinc, s'oxydent facilement; le plomb est peu attaqué, mais cependant d'autant plus qu'il contient plus de zinc et d'antimoine. L'opération est terminée, lorsque la vapeur d'eau n'est plus décomposée (?). Il faut deux à trois heures pour cette opération. Quand le plomb est refroidi, on enlève le dôme ; on trouve, à la surface du métal, le zinc oxydé sous forme de poudre; on écume avec soin, puis on lingote le plomb doux. ».

« Les poudres oxydées retiennent des grenailles de plomb. »

« Pour les enlever, on traite séparément les poudres qui proviennent du plomb pauvre et celles qui résultent du plomb riche. »

« Les premières sont lavées, sur une table inclinée, sous l'action d'un filet d'eau. Les oxydes sont entraînés ; les grenailles restent sur la table et sont refondues au réverbère, ou simplement ajoutées au plomb pauvre. »

« Les oxydes recueillis peuvent être classés, par décantation, en trois lots :

« La partie la plus lourde se compose d'oxyde de plomb, peu riche en zinc. On la réduit au réverbère. »

« La partie moyenne est formée d'oxyde de plomb et d'oxyde de zinc, que l'on relave de nouveau avec des poudres fraîches. »

« La partie la plus légère peut être vendue comme blanc de zinc[2]. »

1. « Quand on opère dans deux chaudières étagées, il ne convient pas de traiter le plomb zingueux pauvre par la vapeur d'eau, dans la chaudière supérieure; car il adhère toujours aux parois de cette chaudière, des croûtes zincifères riches, dont l'argent s'unirait de nouveau au plomb pauvre. »

2. Ce blanc de zinc est jaune, même après refroidissement à cause de l'oxyde de plomb (massicot) et ne peut être utilisé que comme peinture jaune.

« Le plomb doux est complètement privé de zinc, et de cuivre. On sait depuis longtemps que le zinc enlève le cuivre au plomb (l'expérience de Braubach, ..., confirme le fait); mais le zinc facilite, en outre, le départ de l'antimoine, et la vapeur d'eau achève l'affinage. »

« J'ai pris au Havre du plomb pauvre zingueux ; il renferme, d'après une analyse faite au bureau d'essai : 0,0075 de zinc[1] ; tandis que le plomb, épuré par la vapeur d'eau, n'a plus donné que de faibles traces de zinc.

« J'ai fait analyser également la poudre recueillie sur le plomb désargenté. La lévigation a donné :

« Plomb, pauvre en grenailles.	79
« Oxydes proprement dits.	21
	100

« Et ces oxydes renfermaient :

« Oxyde de plomb.	61,4
« Oxyde de zinc.	30,8

« Le reste se compose de fer, d'acide carbonique, etc. On n'y a pas trouvé d'antimoine. »

537. γ. **Coût.**

M. Grüner donne les frais de l'opération d'ensemble, mais point de détails séparés. Nous appliquerons encore ici (579), pour cette partie du procédé, la formule : $5{,}050 + 0{,}216\, n + \mathrm{Zk}$ (XIII) ; nous avons pu constater d'ailleurs, par le traitement à l'usine du Havre, que la dépense réelle ne s'éloigne pas beaucoup de celle que cette formule donne, et qui correspond à l'affinage par l'air comprimé ; la dépense en combustible pour la vapeur, consommée directement par le plomb, est cependant plus grande que celle qu'exige le fonctionnement du compresseur à air.

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

538. α. **Manipulations. — β. Appareils.**

Le traitement des crasses riches par l'acide chlorhydrique, d'après ce qui a été dit (522 et 533), n'était pas nouveau, quand M. Cordurié songea à l'appliquer à la désargentation.

La nouveauté réelle de son traitement consiste dans l'oxydation du zinc par la vapeur d'eau surchauffée, appliquée tant aux plombs pauvres zingueux qu'aux crasses riches zingueuses.

Nous continuons la description de M. Grüner.

« Les croûtes enrichies plombo-zincifères de la chaudière ou crasses riches, sont à leur tour traitées dans une chaudière, dès qu'on en a réuni une quantité suffisante. Le zinc est également oxydé, et, comme résidu, on a du plomb d'œuvre riche, à 1 ou 2 pour 100 de teneur en argent, qui passe à la coupellation. »

« Les oxydes riches sont tamisés, à l'aide d'un crible fin, dans une cuve d'eau.

1. C'est le chiffre adopté par nous (346). Il s'agit du Bureau d'essai de l'École nationale supérieure des Mines.

Les grenailles et plaquettes qui restent dans ce crible sont réunies au plomb d'œuvre riche. Les oxydes qui se déposent dans la cuve, mêlés de parties métalliques fines, sont traités par l'acide chlorhydrique froid à 12° B. »

« L'oxyde de zinc est dissous; le plomb, l'antimoine et l'argent forment des oxychlorures et sous-chlorures insolubles, que l'on recueille par décantation. »

« Le chlorure de zinc est provisoirement jeté, mais pourra, sans doute, être utilisé un jour[1]. Quant aux chlorures insolubles, on les laisse égoutter, puis on les fond dans un chaudron en fonte. Les parties métalliques se réunissent au fond, et donnent encore du plomb d'œuvre riche. »

« Les oxydes qui viennent des croûtes plombo-zincifères riches sont nécessairement plus impurs ; c'est le motif pour lequel on les traite par l'acide chlorhydrique. Mais le produit le plus impur se dépose, sous forme de placage métallique, contre le dôme en tôle de la chaudière où se traitent les croûtes riches. »

« Le zinc renferme, comme on sait, outre le plomb et l'argent, du cuivre, de l'antimoine, etc. Le bouillonnement, dû à la vapeur d'eau, projette sans cesse des gouttelettes métalliques contre le dôme. Elles s'y figent sous forme de placage, où dominent surtout les métaux les moins fusibles et les moins oxydables, tels que le cuivre, l'antimoine, etc., mêlés à du plomb un peu zingueux. Ces plaques, à cause de l'argent contenu, sont de nouveau ajoutées au plomb brut ordinaire. »

Il y aura, dans les comptes généraux comparatifs ultérieurs, à tenir compte d'une certaine production d'une couleur plombo-zingueuse, d'un blanc gris jaune sale, représentant 10 kilogrammes par tonne de plomb d'œuvre, et que les peintres utilisent avec 12 pour 100 d'huile de lin mélangée. « La nuance n'a rien de flatteur, dit M. Grüner, mais ces poudres peuvent trouver leur emploi dans la préparation des couleurs foncées. » On les vendait en effet assez bien, dans le port du Havre, pour la peinture des coques de navire, etc.

M. Noroy, directeur de l'usine du Havre, a plus tard coloré ces oxydes pauvres, en jaune orange, par le bichromate de potasse, et produit une couleur, dont la vente ne s'est cependant pas généralisée beaucoup plus que celle de l'ancienne couleur gris sale. La présence de 64 pour 100 d'oxyde de plomb empêche d'ailleurs cette matière d'être traitée comme un minerai de zinc ; ce dernier métal n'y figure à l'état d'oxyde que pour le reste (36 pour 100).

539. γ. **Coût.**

M. Grüner, dans son Mémoire, n'indique que des chiffres de rendement technique, sans correspondance en francs ; il ne donne point de prix de revient spécial.

Nous appuyant sur lesdites données du rendement technique et sur nos propres expériences au Havre, faites dans l'usine de MM. Rothschild frères, en 1862, sur le procédé *Cordurié*, pour le comparer au procédé au mercure, on peut calculer comme suit le coût du traitement des crasses riches par la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique.

Pour 1 tonne de plomb d'œuvre :

1. Voir (533) le traitement par le lait de chaux et l'ammoniaque. Depuis on a traité, à l'usine du Havre, le chlorure de zinc par le carbonate de chaux en poudre. Plus loin, nous indiquerons l'utilisation du zinc par le procédé *Cordurié-Snabel*, fondé sur le traitement par le carbonate d'ammoniaque.

Main-d'œuvre ou salaires :	3 fr.
Acide chlorhydrique : 25 kilogrammes, à 50 francs la tonne .	1 25
	4^{fr},25 (1)
Combustible : 50 kilogrammes, à n franc la tonne.	0,05 n.

La formule est donc :

(XXVII) 4,25 + 0,05 n, par tonne de plomb brut.

A cela, il faut ajouter la coupellation, pour les 64 pour 100 de plomb contenu dans les crasses riches : formule (XIV) :

$$0{,}472 + 0{,}016\, n,$$

ce qui donne la formule générale :

$$4{,}722 + 0{,}066\, n. \quad \text{(XXVIII)}$$

D'. *Travail des résidus.*

540. α. **Manipulations. — β. Appareils.**

Le travail des résidus se fait, ainsi qu'il a été dit, au réverbère : une partie est à l'état de chlorure fondu, enlevée par écumage, et traitée également au réverbère, en présence de la chaux et du charbon. Le plomb ainsi produit, peu riche en argent, retourne au zingage, comme les autres plombs des résidus.

Les quantités sont fournies par le tableau suivant ; le chlorure est compris dans les résidus V :

	R	V	L	S	TOTAL
A'	21^{kg}				
B'		287^{kg},55	103^{kg}	100^{kg}	
C'				14,50	
Total. . .	21^{kg}	287^{kg},55	103^{kg}	114^{kg},50	526^{kg}

541. γ. **Coût.**

La formule (VIII) : 3,585 + 0,165 n, s'applique ici.

E'. *Retours d'opération. Prix de revient.*

542. La quantité de plombs du réverbère qui retourne est de :	288	kilogrammes.
Celle qui provient du four à manche :	45,90	—
Total :	233,9	par tonne.

Le coefficient de retour d'opérations est donc de 0,23.

1. M. Grüner, page 77, donne pour dépenses :
Main-d'œuvre : 4 francs.
Acide chlorhydrique : 20 kilogr. ; *Combustible* : 100 kilogr. ; mais il y a à distraire de ces chiffres le travail du zingage (B') antérieur, compris dans cette dépense.

543. Résumé du prix de revient :

Raffinage préalable. . . .	réunis		5,050 + 0,216 *n* + Zk
Zingage			
(XXVIII) Crasses riches.		P	4,722 + 0,066 *n*
Travail des résidus			3,385 + 0,165 *n*
Retour d'opération			0,23 P
Somme.			16,185 + 0,549 *n* + 1,25 Zk

544. Le procédé Cordurié a reçu plusieurs modifications importantes : 1° le travail à la vapeur, qui en est la caractéristique, a survécu ; 2° le travail à l'acide a été remplacé par la coupellation (Haut-Hartz), afin de supprimer la voie humide : le zinc est alors perdu totalement. Le procédé, ainsi modifié, rentre dans la 2ᵉ classe de la 2ᵉ Série, et s'y trouve par conséquent décrit à sa place, ci-après ; 3° on a cherché à utiliser mieux le chlorure de zinc : d'où le procédé, désigné, en Allemagne, sous le nom de *Cordurié-Snabel*, et sur lequel nous allons fournir quelques détails. Ils sont intéressants, parce que, bien que les manipulations de beaucoup postérieures comme date et complètement imitées du procédé à l'acide acétique et de toutes les opérations de voie humide que celui-ci a créées, ainsi que le lecteur le pourra reconnaître à la fin de cette Deuxième Partie, ils conduisent la désargentation des plombs dans la véritable voie d'amélioration et de perfectionnements, engendrée par la chimie moderne et la seule, croyons-nous, compatible avec un progrès réel.

545. Le **procédé Cordurié-Snabel** consiste dans la régénération du zinc à l'état de blanc de zinc, par le traitement au moyen du carbonate d'ammoniaque des oxydes zingueux, provenant du travail de la vapeur d'eau.

Le carbonate d'ammoniaque se prépare en dissolvant, dans 5 ½ parties d'eau : 1 partie du sel ou carbonate alcalin cristallisé ; 1 partie de l'ammoniaque du carbonate dissout 1 partie d'oxyde de zinc : cette liqueur peut donc dissoudre 30 % d'oxyde de zinc, qu'elle convertit en carbonate.

La réaction s'opère dans un tonneau fermé cylindrique, en fer, garni d'un agitateur, et que l'on charge, pour une opération de 12 heures, de 2ᵗ d'oxydes et du liquide correspondant : le résultat est une dissolution d'oxyde de zinc dans le carbonate d'ammoniaque, qu'on enlève par un monte-jus et qu'on passe à un filtre-presse (on trouvera ci-après les figures de ces appareils, au procédé à l'acide acétique). Le cuivre, qui colore légèrement en bleu la dissolution filtrée, est précipitée par le zinc métallique, au sortir du filtre, dans une cuve, où les plaques de ce métal, garnies de sacs de toile, sont suspendues dans le bain ; cette purification dure 12 à 20 heures.

La dissolution, ainsi clarifiée, passe alors dans des récipients, où elle est soumise à l'action de la vapeur, à 4 ou 5 atmosphères de pression ; le résultat est : du carbonate basique de zinc, qui se dépose ; une partie de gaz acide carbonique en excès et du gaz ammoniac, en mélange avec la vapeur d'eau. Tous les produits gazeux sont recueillis dans un puissant condenseur, muni de serpentins réfrigérants ; la vapeur d'eau se condense ; le gaz acide carbonique s'ajoute à une nouvelle proportion de gaz acide carbonique, amenée du dehors dans le condenseur, ce qui donne lieu à la reconstitution du carbonate d'ammoniaque, destiné à une nouvelle opération. Ces deux derniers gaz sont conduits dans trois grandes bouteilles de Woolf.

consistant en touries placées les unes à la suite des autres, garnies de tubes de sûreté et de tubes à doubles branches, établissant la communication entre elles. Une quatrième tourie, contenant de l'acide sulfurique étendu, achève l'épuisement du gaz ammoniac, s'il s'en échappe de la troisième tourie : de la sorte on évite une perte en ammoniaque.

Le résidu de carbonate de zinc demeuré dans le récipient distillatoire, à fond conique, est soumis à une ébullition ultérieure, qui achève d'éliminer les dernières quantités de gaz ammoniac retenues; après 20 heures de repos, et, sous une pression de vapeur de 1/2 atmosphère, le tout est coulé dans des bassins de dépôt, où le zinc est recueilli; les eaux qui surnagent servent à l'alimentation des récipients ci-dessus indiqués, où la vapeur agit à 4 ou 5 atmosphères. Le zinc carbonaté est calciné dans des moufles au rouge et en sort à l'état de blanc de zinc, malheureusement jaune.

Quant aux crasses plombo-argentifères, demeurées dans les cadres du filtre-presse, elles sont passées directement à la coupelle, le zinc qu'elles contenaient étant à peu près totalement extrait.

Ce procédé a été mis à exécution à Lautenthal (Haut-Hartz); jusqu'à présent il ne s'est pas généralisé.

546. Nous terminons l'examen du procédé Cordurié, qui s'est largement propagé en Allemagne, — surtout en considération de l'oxydation rapide du zinc, à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée, — par quelques remarques importantes sur le travail de la vapeur d'eau, comparé à celui de l'air atmosphérique comprimé.

La décomposition de la vapeur d'eau, en présence du plomb au rouge, donne lieu à un dégagement d'hydrogène : 11gr,14 de gaz hydrogène, pour chaque 88gr,86 d'oxygène, se dégagent à travers le bain et agissent comme *réductifs*, tandis que les 88gr,86 agissent comme *oxydants*. Le gaz hydrogène exerce donc une légère action *retardatrice* sur l'oxydation du plomb, et c'est sans doute pour cette cause qu'une chaudière de 10 tonnes de plomb zingueux exige, pour se purifier par la vapeur d'eau, presque le triple du temps nécessaire avec l'air comprimé, où le gaz libre, l'azote, est neutre et sans action chimique retardatrice.

Si l'on ramène les poids de gaz à 0 degré centigrade et à 76 cent. de mercure de pression, on trouve que 1 litre de vapeur, par exemple, pèse : 8gr,98, $\times$ 0,0896 = 0gr,805.

Il tiendra donc 0gr,805 $\times$ 0,1114 = 0gr,089 d'hydrogène.
et 0gr,805 $\times$ 0,8886 = 0gr,715 d'oxygène.

Le volume d'oxygène étant 15, 96 fois celui de l'hydrogène, le litre de vapeur donnera donc 715 *volumes d'oxygène* et 89 $\times$ 15,96 = 1420 *volumes d'hydrogène* (l'oxygène pèse en effet au litre 1gr,420, c'est-à-dire le double : ce qui résulte d'ailleurs de la formule atomique de l'eau (H^2O)).

Dans l'appareil *Cordurié*, il y a donc en présence : 2 volumes d'hydrogène réductif pour 1 d'oxygène comburant.

Dans l'appareil d'insufflation (43) et (44), il y a en présence, sur 1 litre d'air supposé sec (à 0° et 76 cent. de pression mercurielle) et qui pèse 1gr,2932, l'air étant composé, sur 100gr, de : 23gr,14 d'oxygène et 76gr,86 d'azote :

$0^{gr},3414 \times 1^{gr},2932 = 0^{gr},30$ d'oxygène et
$0,7686 \times 1,2933 = 0^{gr},99$ d'azote.

Mais le volume d'oxygène est de 13 pour 100 plus lourd que celui de l'azote[1] : les volumes seront donc, dans 1 litre d'air, dans le rapport de : 26 d'oxygène pour 99 d'azote, un peu plus de 1/5 (20 pour 100) d'oxygène.

Dans ce cas, le gaz qui s'échappe (Az), mais neutre, représente 80 vol. et le gaz oxydant (O) : 20 vol.

Dans l'appareil *Cordurié*, le gaz qui s'échappe (H) est réductif et représente: 66,6 vol., tandis que le gaz oxydant (O) en représente : 3,3 vol. seulement.

L'inertie de l'azote semble rendre suffisamment compte de la différence de rapidité qui existe dans les deux opérations oxydantes, que nous comparons.

En un mot, dans 100 grammes d'air, la proportion d'oxygène en poids n'est que de $23^{g},14$; l'azote pèse : $76^{g},86$, il faut donc, comme il est absolument inerte, une grande pression pour faire passer par une faible section ($0^{m},03$), la quantité considérable d'oxygène nécessaire pour aller vite[2].

547. La parfaite épuration ou parfait raffinage des plombs zingueux a été longtemps l'écueil de la méthode au zinc; on l'obtient avec une très grande rapidité par l'insufflation à l'air comprimé : 2 h. $^1/_2$ suffisent, pour expulser le zinc retenu du plomb d'une chaudière de 15 tonnes. On sait que cette quantité, perdue dans tous les procédés précédents, s'élève encore de 0,55 à 0,80 pour 100 du poids; c'est la constante $10^{k},39$ de la formule, moins plusieurs centièmes, enlevés par la liquation et les crasses riches, en sus du zinc constitutif pour saisir l'argent. Cela représente, pour une chaudière de 10 tonnes de plomb zingueux, une retenue d'encore 60 à 70^{kg} de zinc : c'est une proportion encore assez considérable, et, si l'on pouvait éviter de l'oxyder totalement et, en tout cas, utiliser l'oxyde forcément obtenu, ce serait un désidératum important réalisé : c'est ce que dans ce dernier but fait l'épuration *à la vapeur* et plus complètement l'épuration *à l'air comprimé*.

M. *Cordurié* a apporté le premier une bonne solution de ce raffinage, en introduisant dans la chaudière des plombs zingueux de la vapeur surchauffée à 3 1/2 atmosphères. Malgré quelques inconvénients, tels que la production de gaz hydrogène antimonié et arsénié, délétères, avec des plombs très impurs, et quelquefois des explosions violentes, dues soit au gaz détonant formé par l'hydrogène et l'air chauffé à la surface du bain, soit à l'incomplète siccité de la vapeur admise dans le plomb fondu et au rouge, cette manipulation s'est assez rapidement propagée dans maintes usines.

Eu égard à ces divers inconvénients, on a pris des précautions assez simples d'ailleurs.

1.

1 litre d'oxygène	=	$1^{gr},430$
1 litre d'azote	=	$1^{gr},253$
Rapport :		1,13.

2. PbO contient 7,20 d'oxygène; 1 tonne de plomb exige pour s'oxyder 129 kil. d'oxygène. ZnO contient 19,8 d'oxygène; 1 tonne de zinc exige pour s'oxyder 405 kil. d'oxygène. Pour une tonne d'alliage de plomb zingueux, à 20 pour 100 environ de zinc, il faut donc 175 kil. d'oxygène, qui, enveloppés d'azote, sont pratiquement bien insuffisants, parce que le contact, avec cette grande vitesse d'écoulement, est loin d'être intime avec toutes les molécules plombeuses. MM. Luce et Rozan attribuent à l'air comprimé une trop grande oxydabilité du plomb; comme on le voit, ayant l'azote comme modérateur, c'est une simple question de réglage de valve ou soupape d'admission et de pression plus ou moins élevée; il y a une bonne moyenne que l'expérience fait rapidement atteindre

D'abord on a rabaissé la pression de 5 atmosphères à 2 1/2 et même 2, sans inconvénient; puis, afin de se débarrasser d'une grande partie de l'antimoine, on a usé de la chaux vive, aux usines de Call et Stolberg. L'antimoine se combine avec elle, à l'état d'antimoniate de chaux, quand la température est au rouge cerise; ou, peut-être, plutôt se passe-t-il dans cette réaction un phénomène d'absorption par capillarité et porosité, la chaux faisant l'office d'éponge, en attirant, dans l'intérieur de ses pores, la substance huileuse de l'oxyde d'antimoine. Pour achever l'élimination de l'antimoine, après avoir enlevé tout le zinc oxydé par la vapeur d'eau surchauffée à 2 atmosphères, on admet dans le bain de plomb, en même temps que l'air, de la vapeur d'eau, à la fois en profondeur et à la surface: à cet effet, le chapeau, qui recouvre la chaudière, présente deux portes latérales, placées à sa base et que l'on ouvre, pour que le courant d'air, déterminé par l'écoulement de la vapeur ascendante, agisse en même temps que la vapeur d'eau provenant du bain en créant un courant vers les chambres de condensation. L'oxydation de l'antimoine est alors très rapide et ce moyen est considéré comme très efficace[1].

548. Dans l'usine de Lautenthal, où l'on fait arriver, en même temps que l'air, appelé par les portes latérales du chapeau de la chaudière, ce courant de vapeur superficielle, on a surtout pour but d'expulser l'hydrogène de la réaction, lequel est chargé d'antimoine et constitue l'hydrogène antimonié, dont l'inspiration dans les poumons est mortelle. Pour éviter les accidents assez graves qui ont été provoqués dans cette oxydation et pour éviter également les explosions que l'hydrogène, en présence de l'air chaud, cause à l'état de gaz détonant, le courant superficiel de vapeur est dirigé de façon que la masse des gaz dégagés pénètre, par le faîte du chapeau dans les chambres de condensation en tôle, placées contre le mur de l'usine, en contre-haut des chaudières. Ces chambres, souvent arrosées par une pluie d'eau, communiquent avec la cheminée centrale de l'usine, qui répand les fumées dans l'atmosphère, à une très grande hauteur; cette opération dure environ 1 heure[2].

Le plomb pauvre machand de Lautenthal ainsi obtenu, a la composition suivante:

	kg kg
Cuivre (Cu)	0,61 à 0,72
Antimoine (Sb)	4,16 à 4,41
Bismuth (Bi)	4,37 à 7,37
Fer (Fe)	0,96 à 1,46
Zinc (Zn)	0,30 à 0,50
Argent (Ag)	0,50 à 0,60
Cadmium (Cd)	Traces.
Nickel (Ni)	Traces.

Cette usine offre un des cas de raffinage de plomb zingueux des plus compliqués;

1. L'antimoine, comme on le voit en présence de la vapeur d'eau, s'oxyde après le zinc.

2. M. Teissié du Mothay a proposé le système suivant pour enlever l'antimoine au plomb : il fait arriver un courant de vapeur, dans le plomb antimonieux, qui isole l'antimoine à l'état d'acide antimonieux et d'hydrogène antimonié, par son hydrogène à l'état naissant : les crasses sont traitées simultanément à la surface du bain par du sulfate de plomb, qui, en se fondant, donne lieu à de l'acide sulfureux qui se dégage et à de l'antimoniate de plomb, l'antimoine s'oxydant aux dépens de l'acide sulfurique. Nous verrons plus loin le sulfate de plomb jouer ce même rôle de raffineur dans les usines de Call (Eiffel)

l'opération sur ces matières n'a réellement pu réussir qu'à l'aide de la vapeur d'eau.

Les résidus des opérations fort complexes démontrent du reste la difficulté de la réussite; les crasses qui proviennent de ces différents raffinages sont divisées en deux sortes : 1° *Crasses antimonieuses ;* 2° *Crasses diverses.*

1° Les premières sont traitées au four à cuve pour plombs laques. Ces plombs ont la composition suivante :

	PAR TONNE :
	kg kg
Plomb (Pb)	856,80 à 858,10
Antimoine (Sb)	138,80 à 150,60
Cuivre (Cu)	2,00 à 2,50
Fer (Fe)	0,30 à 0,20
Zinc (Zn)	Traces.
Nickel (Ni)	Traces.

Ce sont des plombs laques à 15 % d'antimoine en moyenne : le zinc est d'ailleurs fort bien expulsé.

2° Les *crasses diverses* sont fondues dans un autre four à cuve, avec bassin en forme de siphon, c'est-à-dire à saignée automatique (système Arent, voyez Métallurgie du Plomb). Les plombs obtenus sont de nouveau raffinés à la vapeur, et constituent la marque Clausthal, seconde qualité, quoiqu'ils soient presque aussi antimonieux que les plombs laques précédents; comme ils sont plus élevés en teneur de cuivre que les plombs du Hartz, dits de première qualité, on leur a donné cette dénomination. Voici leur composition par tonne :

	kg
Cuivre (Cu)	6 »
Antimoine (Sb)	130,80
Fer (Fe)	3 »
Zinc (Zn)	4 »
Nickel (Ni)	5 »
Argent (Ag)	0,280
Bismuth (Bi)	Traces.

La vapeur d'eau a donné dans le Haut-Hartz, d'après M. Bruno Kerl, les résultats suivants :

Un plomb pattinsonné conservait encore $^1/_{10}$ de cuivre, tandis que ce même plomb, traité à la vapeur d'eau, n'en contenait plus que $^1/_{42}$. Quant à l'antimoine, le pattinsonnage n'en extrayait que jusqu'à moitié de la teneur, tandis que la vapeur d'eau n'en laissait que $^1/_{24}$.

Dans cette même expérience, on a constaté que le bismuth augmentait dans le plomb marchand de 0,0045 % sur le plomb d'origine provenant de Clausthal et de 0,0075 % sur celui de Lautenthal ; le bismuth résiste donc à la vapeur.

Pour résumer cette question importante du procédé Cordurié, au point de vue du traitement des plombs zingueux par la vapeur d'eau, voici des analyses relatives à différentes usines. (*Berg. und Hüttem. Zeitung,* 1871 (p. 129)).

	Cu.	Sb.	Fe.	Zn.	Ag.	Bi.	Ni.	As.	Cd.
Haut-Hartz..........	0,001.413	0,005.698	0,002 289	0,000.834	0,000.460	0,005.487	0,000.680	» »	» »
Id.	2.022	3.335	1.229	776	721	3.650	707	» »	» »
Burgfeyer...........	6.000	2.009	4.000	3.000	900	» »	» »	» »	» »
Mechernich..........	114	458	6.679	» »	400	» »	» »	» »	» »
Id.	106	614	780	» »	700	» »	» »	» »	» »
Tarnowitz (minerais de Przibram).........	14	38	7 910	32	330	960	Traces.	Traces.	» »
Haut-Hartz (1877) Lautenthal	69	519	3.820	1.160	500	14.100	» »	510	Traces.
Haut-Hartz (1877) Altenau..	181	1.098	1.170	67	570	25.500	» »	1.330	Traces.
Mechernich (1877). Nouveaux	123	194	1.020	80	500	» »	» »	» »	» »
Mechernich (1877). plombs..	930	208	820	4.000	400	» »	» »	» »	» »
Ems...............	11	16	570	1.300		630	0.000.050	» »	» »

A l'usine de Mechernich (Eiffel), les plombs marchands raffinés par la vapeur d'eau, après zingage, tant ceux qui proviennent des plombs bruts d'origine que ceux qui proviennent du travail des résidus, tous d'une épuration difficile, donnent les compositions suivantes[1].

	1	2	3	4	5
	kg	kg	kg	kg	kg
Argent (Ag)	0,620	0,050	0,040	1,25	0,080
Cuivre (Cu)	11,360	0,123	0,093	34,00	0,180
Antimoine (Sb)	8,010	0,194	0,208	71,28	0,306
Fer (Fe)	0,220	0,102	0,082	0,28	0,110
Nickel (Ni)	0,280	»	»	1,30	»
Zinc (Zn)	»	0,080	0,040	»	0,060

N° 1 Composition du plomb brut d'origine, très cuivreux.

N° 2 Plomb marchand, provenant du n° 1.

N° 3 Id. 2e qualité.

N° 4 Plomb des résidus.

N° 5 Plomb marchand, provenant du n° 4.

549. On a étendu au raffinage par le réverbère l'application de la vapeur d'eau (385); l'opération s'y fait plus rapide et plus énergique qu'à la chaudière.

On introduit à 4 ou 5 centimètres de profondeur du bain de plomb un tuyau de vapeur d'eau, dont le bouillonnement fait cracher rapidement à la surface les crasses d'antimoine. L'insufflation d'air comprimé donnerait, ce nous semble, le même résultat, avec cet avantage réel que le gaz expulsé est de l'azote inerte, au lieu d'hydrogène réductif, pouvant donner lieu à des détonations et retardant l'oxydation. Dans l'usine de Bindsfeldhammer et celle de Braubach, la vapeur est introduite par la voûte du four; dans l'usine de Muldahütte, elle l'est latéralement par le trou de coulée. Dans ce dernier cas, le tuyau extérieur de fonte, venu à la sole, est garni d'os calcinés mélangés d'argile; on fait pénétrer, à coups de maillet, lorsqu'on veut introduire la vapeur, un tuyau de fer, à bout aiguisé et recourbé, à travers le tampon; lorsqu'on ouvre la clef ou valve d'admission de vapeur, le plomb qui tend à s'écouler est refoulé par la pression. Cette opération ne laisse pas que d'être plus délicate que celle de l'introduction de la vapeur, par la voûte supérieure du four.

1. *Berg. und Hüttenm. Zeitung*, 1868, p. 311; 1869, p. 216; 1870, p. 215; 1871, p. 422; 1875, p. 131.

SECTION IV.

DEUXIÈME SÉRIE : PROCÉDÉS AU ZINC DANS LESQUELS LES CRASSES RICHES SONT SULFATÉES, CHLORURÉES OU OXYDÉES.

DEUXIÈME CLASSE : LE ZINC EST PERDU.

XI BIS. Procédé Cordurié modifié. (Coupellation des crasses riches.)

A'. *Raffinage préalable.*

550. *α.* **Manipulations. — β. Appareils. — γ. Coût.**
Mêmes réflexions que pour le procédé Cordurié (539).

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

551. **α. Manipulations. — β. Appareils. — γ. Coût.**
Mêmes réflexions que pour le procédé à l'acide (541).

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

552. *α.* **Manipulations. — β. Appareils.**
Le procédé Cordurié a été installé ultérieurement dans le Haut Hartz (Lautenthal), en Silésie (Friedrichshütte) et à Braubach (Goldschmidts Blei und Silberwerk), avec plusieurs modifications importantes, en outre de la suppression des chaudières en cascade, déjà exécutée au Havre.

1° La pression de la vapeur d'eau de 5 atmosphères a été réduite à 2 (552) ;

2° L'introduction de la vapeur pour le raffinage des plombs zingueux se fait dans le four à réverbère d'affinage même, comme auxiliaire de l'oxydation (à Bindsfeldhammer, à Braubach et à Freyberg (555)).

3° Le zinc, non seulement est enlevé à l'état d'oxydes, comme à l'ordinaire, des plombs zingueux pauvres par la vapeur d'eau, mais l'antimoine est expulsé ensuite, en faisant, après l'écumage des oxydes zingueux, intervenir latéralement, par deux ouvertures à la base du couvercle ou dôme de la chaudière, de la vapeur et de l'air atmosphérique, en même temps que la vapeur, qui brasse la masse du plomb (552).

4° Enfin l'acide chlorhydrique est supprimé, à cause de son prix élevé [1].

1. L'acide chlorhydrique bon marché ne manque certainement pas au Hartz. On est porté à croire que c'est plutôt une répugnance instinctive du fondeur, de l'industriel routinier de la voie sèche, à employer la voie humide; dans l'emploi habile des deux voies, il n'est pas douteux cependant que réside le progrès.

M. Grüner (page 21 des Notes additionnelles) fait les remarques suivantes :

« Les écumes riches ou crasses riches sont moins liquatées, de façon à ce qu'elles atteignent de 8 à 10 pour 100 du plomb brut d'origine. Elles sont traitées ensuite à la vapeur, de manière à les transformer en un alliage de plomb riche (70 à 75 pour 100) et des oxydes riches (30 à 25 pour 100). Le plomb est coupellé à la façon ordinaire, et lorsque le bain est au rouge intense, on arrête le vent et même le tirage du four, puis on place les oxydes riches sur le bain de plomb. L'oxyde de plomb détermine la fusion du zinc, tandis que l'argent se dissout dans le plomb. On redonne le vent, lorsque la masse oxydée, devenue visqueuse par la chaleur, ne peut plus être entraînée par le courant d'air. Avec la proportion élevée de plomb dont il a été parlé, les oxydes renferment assez de litharge pour empâter l'oxyde de zinc. Lorsque le mélange est suffisamment fluide, on décrasse le bain et la coupellation se poursuit comme à l'ordinaire. Les crasses oxydées ainsi enlevées ne sont pas plus riches en argent que les litharges proprement dites qui se produisent après. On les repasse ensemble au four à manche, qui donne de nouveau du plomb de retour. »

« L'opération réussit sans perte d'argent, lorsque le zinc a été préalablement *oxydé en entier* par la vapeur d'eau. » (M. Grüner, Notes additionnelles, p. 21.) Ce travail est en somme le même (480) que celui du procédé de la Carolina, et de l'usine de Sampier d'Arena, où l'oxydation se faisait par intermittences sur la coupelle, ou bien sur un bain de plomb sous-jacent, dans un four à réverbère. Sur les pertes d'argent, — beaucoup moindres que la combustion du zinc ne le pourrait faire présumer *à priori*, — nous avons déjà (26) fait les rectifications et réserves nécessaires.

553. γ **Coût.**

Par suite de la modification que le procédé Cordurié a subie au Hartz, où l'on sacrifie le zinc, oxydé par la vapeur, en le scorifiant à la coupelle, le travail des crasses riches se réduit aux frais de coupellation ; nous appliquerons donc comme coût la formule (482) :

$$167{,}21 + 5{,}111\, n$$

pour $6^{t}{,}193$ de crasses riches, et le centième pour 1 tonne de plomb brut, soit :

$$1{,}672 + 0{,}051\, n \text{ (XVII)}.$$

Le zinc ne se régénérant point, il n'y a pas à tenir compte des produits zingueux secondaires restitués, comme cela a lieu dans le cas précédent.

D'. *Travail des résidus.*

554. α. **Manipulations. — β. Appareils.**

Par la suppression de l'attaque à l'acide chlorhydrique (Haut-Hartz), le poids des résidus se transforme en 190 kilogrammes par tonne de plomb brut d'origine ; les crasses ou abzug zingueux, provenant de la coupelle, très réfractaires et empâtés de litharges, sont décrassés du bain, à chaque arrêt du vent avec suppression du tirage, et sont traités au four à manche.

555. γ. **Coût.**

La formule du travail des résidus (VIII) : $3{,}585 + 0{,}165\, n$, s'applique ici.

E'. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

556. Le coefficient de retour d'opérations est de 0,36 quand on supprime le travail à l'acide chlorhydrique ; en effet, la quantité de plomb, provenant :

du réverbère.	288^{kg}
du four à manche	76
constitue un Total de :	364^{kg} par tonne de

plomb brut d'origine.

557. Les opérations se résument comme suit :

	Raffinage préalable. } réunis Zingage . . . . . }		5,050 + 0,216 *n* + Zk
(XVII)	Crasses riches	P	1,672 + 0,051 *n*
	Travail des résidus. . . .		3,385 + 0,165 *n*
	Retours d'opérations		0,36 P.
	Somme.		13,745 + 0,587 *n* + 1,36 Zk.

XII. Procédés : Pirath et Yung ; Illing ; Wassermann et Herbst frères. (Chlorure de plomb, sulfate de plomb, carnallite, etc.)

558. Pour les détails de ce traitement, nous renvoyons à l'intéressant Mémoire de MM. *Zeiller* et *Henry* (p. 447, tome VII des *Annales des Mines*); à la p. 634 des Notes additionnelles de M. Grüner, et à la Métallurgie du Dr J. Percy.

Les plombs bruts traités à Call ne tiennent que 500 grammes d'argent avec 0,5 d'antimoine et 0,01 de cuivre ; ils sont donc relativement bas en teneur; l'établissement où se fait la désargentation par le système aux chlorures est situé à Call, près Commern (Eifel). On l'a pratiquée également à l'usine de Braubach, sur le Rhin; mais là, on traite en même temps des cendres d'orfèvre, de sorte que le plomb brut contient, en outre de l'antimoine, beaucoup de cuivre et de l'or souvent allié à l'argent.

A'. *Raffinage préalable.*

559. α. **Manipulations. — β. Appareils.**
Le raffinage préalable était en général peu employé : les plombs de Braubach, fort impurs, sont maintenant traités au réverbère.

560. γ. **Coût.**
Dans le cas du raffinage préalable au four à réverbère, la formule : 1,80 + 0,10 *n* (VI) est applicable.

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

561. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

« Le zingage se pratique par imbibition (348,2°). On opère sur 12 à 15 tonnes et l'on ajoute 1,6 pour 100 de zinc, à *Braubach*, et beaucoup moins, 0,60 %, à Call. On brasse chaque fois avec une écumoire, pendant une demi-heure. après quoi on laisse refroidir et l'on écume les croûtes zingueuses, au bout de trois heures. L'opération entière dure 12 heures environ. L'or est enlevé le premier, le cuivre ensuite, l'argent en dernier lieu. Le zinc auro-argentifère (crasses riches) du premier écumage est mis à part; celui des deux derniers écumages est réuni dans une petite chaudière pour être liquaté. Une partie du plomb gagne le fond de la chaudière (plomb liquaté), tandis qu'on enlève, avec une écumoire, de nouvelles croûtes (crasses riches concentrées) plus riches que les premières. Le plomb fondu entraîne de l'argent qui doit subir, mêlé au plomb brut d'origine, un nouveau zingage. Le plomb pauvre qui reste dans la grande chaudière retient, à Call, 2 à 3gr à la tonne (?) et 0,8 % de zinc; il est traité par les chlorures, pour le dépouiller de ses dernières traces de zinc : on obtient du plomb doux qui paraît pur. Sa teneur est ramenée ordinairement à moins de 10 grammes par tonne.

Comme, à Braubach, on en est revenu à la vapeur d'eau, pour le raffinage des plombs zingeux, nous ne traitons, dans ce qui suit, que de l'usine de Call, en nous appuyant sur le mémoire cité de MM. Henry et Zeiller et les publications de M. Bruno Kerl. (Ce qui est placé entre guillemets est pris à M. Grüner.)

Occupons-nous d'abord du traitement au chlorure de plomb.

« Le chlorure de plomb s'obtient en traitant la litharge ou les cadmies des usines à plomb[1] par l'acide chlorhydrique...

« On brasse les plombs zingueux avec le chlorure. Les écumes ou scories de chlorure de zinc renferment des grenailles de plomb; le tout est traité au four à réverbère ou au four à manche. »

A Schliessmaar, M. Illing a également expérimenté le procédé au chlorure de plomb. On en introduisait 3 1/2 pour 100 du poids du plomb, dans la chaudière, et on ajoutait de la chaux pour durcir le chlorure liquide et décrasser le bain. M. le Dr J. Percy observe que, s'il y a de l'antimoine en présence, l'opération du chlorure de plomb ne réussit point, et il faut faire alors un raffinage préalable, d'où il conclut que l'opération au chlorure de plomb devient inutile. Toutefois cette conclusion est peut-être exagérée; car, d'après les remarques de M. Grüner, le chlorure de plomb enlève, outre le zinc, trois quarts de l'antimoine; le reste est oxydé au rouge sombre, par fusion prolongée au contact de l'air (p. 15, Not. add.).

562. Voici la composition que donne M. Illing des plombs bruts, après la chloruration et la terminaison du raffinage au four à réverbère par dulcification du plomb marchand :

1. Cette fabrication avec les fumées d'usine donne lieu à un chlorure de plomb ne contenant que 62 pour 100 de plomb, au lieu de 74 pour 100, qui serait la quantité théorique.

MÉTAUX ÉTRANGERS	PLOMB PAUVRE ZINGUEUX — Par T.	PLOMB APRÈS CHLORURATION — Par T.	PLOMB MARCHAND APRÈS DULCIFICATION AU FOUR A RÉVERBÈRE — Par T.
Antimoine (Sb)	46gr	10	3
Cuivre (Cu)	8	11	7
Fer (Fe).	4	5	5
Zinc (Zn)	777	5	3
Argent (Ag)	0,62	0,62	0,62

Le cuivre augmente de teneur, ainsi que le fer : cela tient, paraît-il, surtout à leur présence dans les cadmies et par suite dans le chlorure de plomb employé comme réactif.

Le procédé au chlorure de plomb, pour le raffinage des plombs zingueux, invention de M. Wassermann, a été remplacé depuis, à Call, par le procédé au chlorure de sodium et sulfate de plomb, décrit par MM. Henry et Zeiller.

Il a été également essayé à Clausthal, en 1867 et 1868, avec la carnallite seule (182) et ensuite avec celle-ci mélangée à du sulfate de plomb. Enfin MM. Pirath et Yung ont employé le sel seul, à *Commern.*

A Call, après le zingage et la liquation, le plomb liquaté représentant 2t,6 sur une charge de chaudière de 15 tonnes de plomb brut, on obtient : 400 kilogrammes de crasses riches, à 2 et 3 pour 100 d'argent : 12t,5 à 13 tonnes de plomb zingueux pauvre, à 0,5 o/o de zinc et 2 grammes d'argent à la tonne (?).

Le raffinage de plomb zingueux exige 24 heures au minimum et se fait avec 200 kilogrammes d'un mélange composé de :

Sulfate de plomb . . .	(SO^3PbO)	150 kg.
Chlorure de sodium. .	(ClNa).	50
		200 kg.

La scorie chlorurée se compose de sulfate de soude et de chlorure de zinc et pèse 175 kilogrammes ; elle tient encore 25 pour 100 de plomb.

Le plomb, s'il est antimonieux, n'est pas achevé ; il faut encore le brasser 12 heures avec de la chaux vive, qui noircit et enlève l'antimoine (547).

563. A Commern, MM. Pirath et Yung raffinent les plombs zingueux « en huit à dix heures, dans un réverbère, sous une couche de 1 pour 100 de sel marin. On brasse de temps en temps, à l'aide d'une perche, à la façon du *poling* anglais. Sous l'influence de l'air et du chlorure de sodium, il se produit à la longue du chlorure de zinc et du plombate de soude. L'affinage du plomb paraît assez complet ; mais dans le procédé au chlorure de plomb, il ne peut se faire sans perte de plomb. » (Grüner.) Cet affinage dure plusieurs jours quelquefois.

M. le Dr Percy croit que, dans quatre à cinq heures, sans sel, on obtient le même résultat, et il s'étonne qu'on ait osé demander pour la vente de ce brevet en Angleterre une somme de 40 000 £. st.

D'après M. Illing, la réaction du sel marin sur l'oxyde de plomb formé, sous l'action de l'oxygène de l'air dans le four à réverbère, donne lieu à du chlorure de plomb, si le sel ne tient pas de sulfate de soude. Le plomb ainsi raffiné a la composition suivante, par tonne :

Cuivre (Cu)	21	grammes
Antimoine (Sb)	28	»
Fer (Fe).	179	»
Zinc (Zn)	traces	

M. le Dr J. Percy observe qu'il y aurait besoin de preuves à l'appui de ces résultats, qui lui paraissent quelque peu problématiques[1].

564. A Clausthal, on a essayé, avec succès, le sel de *Stassfurth* ou *carnallite* (182), d'abord seul, puis mélangé de sulfate de plomb, provenant des résidus d'indienneries ou teintureries. La réaction chimique du chlorure double de potassium et magnésium est analogue à celle du chlorure de sodium, dont il n'est qu'un succédané bon marché ; quant à la réaction du sulfate de plomb, l'acide sulfurique éliminé ou décomposé par la chaleur fournit sans doute du sulfate de potasse et de magnésium ainsi que du plomb métallique.

La composition du plomb zingueux aux trois périodes successives du raffinage à la carnallite et au sulfate de plomb, exécuté au four à coupelle, a été la suivante :

MÉTAUX ÉTRANGERS DANS LE PLOMB BRUT D'ORIGINE — Par T.		APRÈS 12 HEURES — Par T.	APRÈS 24 HEURES — Par T.	APRÈS DULCIFICATION AU FOUR A COUPELLE — Par T.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Cuivre (Cu)	1070	54	64	62
Antimoine (Sb). . . .	6208	96	80	58
Fer (Fe).	32	34	19	18
Zinc (Zn)	13	34	24	24
Argent (Ag)	1200	6,30	6,00	13

En résumé, voilà quatre variantes dans ce traitement des plombs zingueux par les chlorures solides, auxquelles vient s'en ajouter une cinquième : le sel ammoniac.

565. γ. **Coût.**

Le coût du zingage et raffinage définitif des plombs zingueux, dans ces diverses variantes de la chloruration et de la chloruration mêlée de sulfatation, est assez difficile à établir.

Nous adopterons la formule qui se déduit du procédé de l'usine de Call, d'après les chiffres de MM. Henry et Zeiller, et dans lequel les autres usines rentrent plus ou moins ; nous le ferons d'autant plus volontiers que la dépense en réactifs chimiques qu'ils indiquent est une somme qui paraît minima par tonne de plomb brut.

D'après ces Ingénieurs, la dépense en zinc, pour des plombs tenant 500 grammes seulement à la tonne est évaluée, au lieu de $13^{kg},30$ que donne la formule (α. 347), à 15 kilogrammes ;

1. Il n'est pas douteux cependant que les chlorures enlèvent réellement le zinc métallique du plomb.

le prix du zinc était à 560 francs à l'époque de leur visite, ce qui représente une somme de $8^{fr},51$.

Les autres dépenses sont portées en bloc pour toutes les opérations réunies ; toutefois les frais de fonte au four à cuve et de coupellation du plomb riche sont oubliés.

Les dépenses générales consignées par ces Messieurs sont les suivantes :

La main-d'œuvre est estimée à.		$1^{fr},57$
Le sel marin : $5^{k},6$ à 45 francs la tonne.	$0^{fr},16$	
La carnallite : $8^{k},8$ à $37^{fr},50$ la tonne.	0 ,33	1 ,99
Le sel ammoniac : 3 kil. à 500 francs la tonne. . .	1 ,50	
Le combustible : 140 kilogr. à 25 fr. la tonne . . .		$3^{fr},50$

ou, en désignant par n le prix du combustible et par Z le prix du zinc par tonne :

Salaires :	$1^{fr},57$	$3^{fr},36$, chiffre constant,
Réactifs chimiques :	$1^{fr},99$	
Combustible :		0 ,140 n,
Zinc :		0 ,015 Z.

d'où la formule locale :

$$3,36 + 0,140\,n + 0,015\,Z,$$

et, d'une façon plus générale, pour une teneur quelconque d'argent du plomb brut d'origine, k désignant le poids de zinc à introduire par tonne :

$$3,36 + 0,140\,n + kZ \text{ (XXIX).}$$

Notons maintenant que, d'après ces mêmes données, pour 15 tonnes de plomb brut il y a 540 kilogr. de crasses riches produites; qu'une opération de crasses riches, comme on le verra plus bas, se fait sur 1500 kilogr. et exige :

Carnallite :	450 kil., soit pour 540 kil. de crasses			132 kil.
Sel ammoniac :	150 kil., soit	—	—	44 kil.

Ceci correspond à 15 tonnes de plomb brut; donc pour 1 tonne il faut :

Carnallite :	$8^{k},8$
Sel ammoniac :	3 kil.

c'est-à-dire précisément les chiffres consignés ci-dessus; il ne reste donc à la charge du raffinage des plombs zingueux pauvres que le sel marin, qui y figure pour :

$5^{k},6$ à 45 fr. la tonne . . . . $0^{fr},16$

566. Nous répartissons donc la main-d'œuvre et le combustible par moitié sur le zingage et raffinage des plombs pauvres et l'autre moitié sur le travail de l'alliage ternaire, ce qui donne :

Main-d'œuvre : $\frac{1,57}{2}$ = ... $0^{fr},68$

Combustible : $\frac{140 \text{ kil.}}{2}$ = 70 kilogrammes, à 25 francs la tonne. . . $1^{fr},75$

ce qui peut s'écrire, n désignant le prix de la tonne de houille :

Main-d'œuvre.	$0^{fr},68$	0,84 (constante)
Réactifs chimiques	0 ,16	
Combustible.		0,070 n,

d'où la formule, en y introduisant la dépense générale de zinc pour les frais de B' seul :

$$0,84 + 0,070\,n + kZ \text{ (XXX)}.$$

C'est à cette formule du coût que nous nous arrêterons, pour tous les procédés aux chlorures indiqués, en tant que travail de zingage et raffinage des plombs zingueux, et nous réserverons le reste des frais indiqués pour le paragraphe suivant C'.

C'. *Travail de l'alliage ternaire.*

567. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

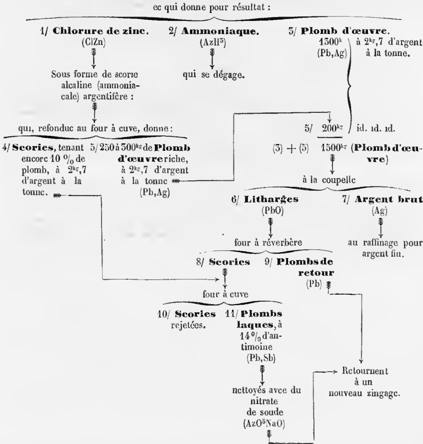
A Call, « le chlorure de plomb réagit sur les crasses riches au rouge sombre, dans la chaudière en fonte. En agitant de temps à autre, on détermine la décomposition de l'alliage zingueux.

« Il se produit du plomb d'œuvre et du chlorure de zinc. On enlève ce dernier et le plomb d'œuvre est coupellé. » (Grüner.)

568. A cette même usine, ainsi qu'il a été dit, le procédé de la carnallite a été employé plus tard, associée au sel ammoniac. L'opération se fait dans une chaudière à 400° et dure *trois jours*, sur les quantités citées plus haut. Voici le diagramme de cette variante du traitement, qui rend compte du travail plus facilement qu'une description.

Crasses riches :	1500kg	
Sel de Stassfurth :	450	
Chlorhydrate d'ammoniaque :	150	(ce dernier agit également comme chlorurant).

On y ajoute les crasses de plomb antimonieux (à 2 ou 3 % d'antimoine) combiné à la chaux vive, provenant du raffinage préalable à la chaux;



569. γ. **Coût.**

Les sommes réservées (565 et 566) donnent, comme prix de l'opération qui nous occupe :

Main-d'œuvre $\frac{1,37}{2}$ = ... 0fr,68

Réactifs chimiques : 8k,8 ; Carnallite, à 37fr,50 la tonne. 0fr,33
Sel ammoniac : à 500 francs la tonne . . . . . . 1 ,50 } 1fr,83

(constante) : 2fr,51

Combustible $\frac{140}{2}$ = 70 kilogrammes, à n francs la tonne : . . 0,070 n

d'où la formule locale : 2,510 + 0,070 n (XXXI), par tonne de plomb brut.

Observons que le rendement de 440 kil. de crasses riches sur 15 tonnes de plomb ne correspond qu'à des plombs de basse teneur. Notre objet étant de comparer les procédés, à égalité de circonstances générales, il convient de nous placer dans le cas des plombs moyens et riches, auxquels correspond (572) un rendement de 6t,195 d'alliage ternaire pour 100 tonnes de plomb brut d'origine. Le chiffre de 440 kil. correspond à 3 pour 100; le dernier à 6 pour 100. Il faut donc doubler le coût trouvé.

Il vient alors :

$$5,02 + 0,14\, n.$$

A cela il faut ajouter les frais de coupellation, nous servant, comme ci-dessus, de la formule (XIV) :

$$0,472 + 0,016\, n.$$

La formule définitive est donc :

$$5,492 + 0,156\, n. \text{ (XXXII)}.$$

D'. *Travail des résidus.*

570. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.**

On vient de voir le rôle du four à réverbère et du four à manche dans les opérations ci-dessus.

Voici le tableau des quantités de résidus à passer :

	R	V	L	S	TOTAL
A'	20kg				
B'		26kg		27kg	
C'			243kg	80,50	
Total. . .	20kg	26kg	243kg	107kg,50	396kg,50

571. *γ.* **Coût.**

La formule courante : 3,585 + 0,165 *n* (VIII) est à appliquer ici.

E'. *Retours d'opération. Prix de revient.*

572. MM. Henry et Zeiller calculent que 1 tonne de plomb brut exige 1t,10 de traitement, soit 10 pour 100 de retour. Ce chiffre est trop bas; car les résidus fournissent, d'après le tableau ci-dessus : 202kg,5 de plomb à retraiter par tonne provenant du four à réverbère et 45 kilogrammes du four à manche; en tout : 245k,5 par tonne de plomb brut d'origine; ce qui correspond au coefficient 0,24.

573. Les formules réunies donnent pour formule générale du prix de revient :

	Raffinage préalable	P	1,800 + 0,100 *n*
(XXX)	Zingage.		0,840 + 0,070 *n* + Zk
(XXXII)	Crasses riches.		5,492 + 0,156 *n*
	Travail des résidus		5,585 + 0,165 *n*
	Retours d'opération.		0,24 P
	Somme.		14,281 + 0,608 *n* + 1,24 Zk

SECTION V.

DEUXIÈME SÉRIE : PROCÉDÉS AU ZINC DANS LESQUELS LES CRASSES RICHES SONT SULFATÉES, CHLORURÉES OU OXYDÉES.

TROISIÈME CLASSE : LE ZINC ET AUTRES RÉACTIFS SONT TOTALEMENT RÉGÉNÉRÉS

XIII. Procédés Roswag-Geary et Roswag-Marin. (Acide acétique, fabrication de céruse, de calamine artificielle, de blanc de zinc, etc.)

574. Il nous reste maintenant à indiquer les récents progrès faits, en substituant aux acides minéraux : *sulfurique*, *chlorhydrique*, ou leurs succédanés (sulfates de plomb, chlorures de sodium et autres), un acide organique : l'*acide acétique* ou *pyroligneux*, qui permet non seulement de réaliser les résidus de plomb et de zinc sous forme de marchandise vénale (céruse, blanc de zinc, calamine artificielle), mais encore de régénérer l'acide acétique lui-même employé.

L'idée d'employer l'acide acétique comme dissolvant des oxydes de plomb et de zinc est venue d'une expérience, faite par hasard sur les résidus d'usines de fabrication d'acétate de plomb. Les litharges du commerce, employées par les fabricants de ce sel, qui est utilisé en grand dans les teintureries, où il fournit, en combinaison avec l'alun, les mordants pour les étoffes à couleurs, sont attaquées par l'acide acétique et laissent, comme résidus, des matières antimonieuses et plombeuses échappées à l'attaque, du sable, des poussières et des débris de briques pilées (avec lesquels on falsifie souvent les litharges dans les drogueries).

En traitant ces résidus pour plomb, par le procédé breveté en 1863 en exploitation en Angleterre [1], et fondé sur l'acide chlorhydrique, l'eau bouillante et le zinc métallique, le plomb obtenu se trouva être fort riche en argent, d'où la conclusion naturelle que l'acide acétique n'attaque ni ne dissout l'argent métallique contenu dans les litharges du commerce, tandis qu'il dissout parfaitement ces litharges. L'acide acétique, dissolvant d'ailleurs l'oxyde de zinc, constitue donc, en présence de ces bases, un liquide *séparateur* de l'argent : ces faits se sont confirmés dans les expériences faites sur une grande échelle. En mêlant intimement de l'argent en poudre à de la litharge et à du blanc de zinc, l'argent se retrouve intact, après dissolution complète de ces bases : c'est une expérience de laboratoire facile à faire. De là est né le procédé de désargentation dont il s'agit et qui constitue une méthode nouvelle pour traiter les crasses riches et, soit dit en passant, par extension, les minerais eux-mêmes de zinc, plomb et argent si difficiles à fondre.

Le caractère de ce procédé est :

1° De supprimer les plombs *antimonieux* ou *laques*, dont il a été question et qui encombrent fort les usines de pattinsonnage, de cristallisation à la vapeur, de zingage, etc.

2° D'utiliser comme produits industriels, faciles à vendre, sous forme de céruse ou de céruse et de blanc de zinc, et par conséquent avec une assez importante plus-

1. Voir note, page 327.

value, tous les résidus plombo-zingueux obtenus : ce qui supprime en outre les frais élevés des opérations de *Réduction*, au four à réverbère et four à manche, c'est-à-dire l'opération D'.

3° De supprimer la coupelle, excepté pour le raffinage de l'argent brut, car l'acide acétique, dissolvant parfaitement l'oxyde de plomb et l'oxyde de zinc, laisse l'argent métallique intact : c'est donc un vrai liquide agissant comme *coupelleur*, à très basse température (au-dessous de 80 degrés).

4° De reproduire la presque totalité dudit acide, de telle sorte que la dépense de ce réactif, quoique intrinsèquement assez cher, est en somme une très faible quantité, puisqu'elle ne correspond qu'aux pertes mécaniques et courantes de son maniement.

A'. *Raffinage préalable.*

575. **α. Manipulations. — β. Appareils.**

Le raffinage préalable se fait (comme le raffinage définitif), dans une chaudière de cristallisation (contenance de 10 à 25 tonnes), à l'aide d'un appareil d'insufflation, dont nous avons fréquemment parlé.

Il est représenté fig. 114.

B, chaudière ; A, chapeau conique, avec tuyau *k* pour les poussières, qui se rendent dans une petite caisse mobile de condensation ; *hl*, barre transversale dont il a été parlé (344), et représentée fig. 90 ; *qn*, foyer ; *b*, grille ; *o*, cendrier ; D, fond incliné du cendrier, pouvant retenir une couche d'eau ; *j*, registre ; C, C, massif de la chaudière ; P, escalier du chauffeur ; *fg*, potence supportant le col de cygne *dcb*, pouvant servir à deux chaudières : *de*, partie de la conduite d'air flexible en caoutchouc ; *ab*, tuyau en fer, en deux morceaux, conduisant l'air comprimé au fond de la chaudière, se vissant sur l'écrou *b*, au moyen des cornes *b*, à l'aide d'une clef à branches, et soutenu par l'anneau de la traverse *hi*.

Les chaudières à raffiner reçoivent, comme on voit, transversalement la même barre de fer représentée fig. 90 (344), qui, vissée sur les parois, sert aussi à maintenir la boîte de zingage; elle maintient le tuyau adducteur de l'air en fer forgé, qui va plonger à 3 ou 4 centimètres de profondeur en contre-haut du fond de la chaudière et y amène l'air comprimé. Ce tuyau est formé de deux pièces, vissées et manchonnées l'une sur l'autre ; la pièce inférieure, la plus petite des deux (longueur de $0^{m},65$ à $0^{m},70$) de rechange, est celle qui plonge dans le bain de plomb au niveau indiqué, et se renouvelle aisément, quand elle est endommagée ou brûlée, ce qui arrive surtout quand le bain est très antimonieux, lors de l'épuration préalable ou oxydation pour antimoine, et quand on ne fait pas d'arrêts assez fréquents dans la marche, pour laisser les tuyaux se refroidir de temps en temps.

La pièce supérieure est hors du bain et munie à sa partie extrême d'un collet à virole en bronze, garni à l'intérieur d'une rondelle de caoutchouc, et analogue par sa forme aux joints en usage pour les raccordements des tuyaux en cuir ou caoutchouc des prises d'eau dans les rues. Ce joint, par un serrage à clef, rend hermétique la jonction du tuyau vertical mobile installé sur la chaudière avec l'embranchement qui procède du régulateur. Lorsqu'on doit fonctionner, on recouvre la chaudière d'un chapeau conique A, formé de deux pièces, qui se terminent par un tuyau adducteur en tôle *k*, en communication, pendant l'insufflation, avec une caisse

en tôle carrée, légère, placée dans les environs, et qui reçoit les poussières fines,

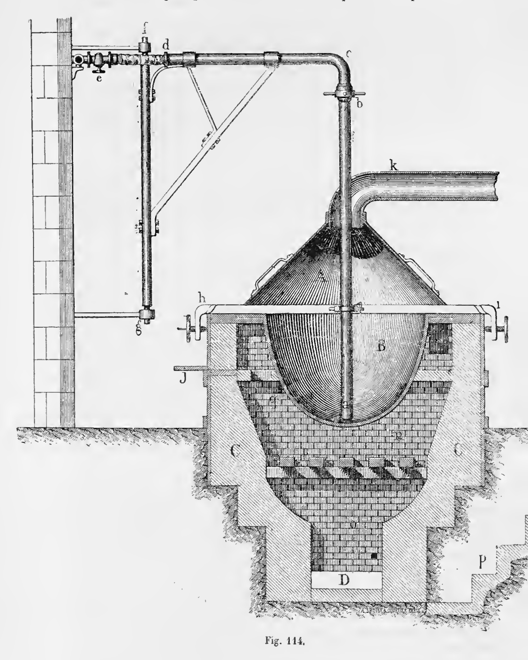


Fig. 114.

en fort petite quantité d'ailleurs, que l'air comprimé met en mouvement, lorsque les litharges se présentent. Le réglage de l'admission d'air se fait facilement, à

l'aide d'une valve *e*, de façon à remuer et faire bouillonner le bain de plomb, sans qu'il y ait de projections au dehors de la chaudière.

Pour nettoyer une chaudière de 10 à 25 tonnes, par un raffinage préalable, c'est-à-dire pour la débarrasser du fer, antimoine, zinc, etc., qu'elle contient, il faut, en dehors de la fusion, 1 heure et demie et 3 heures respectivement.

L'appareil qui fournit l'air comprimé est un compresseur (système Warrington, Humboldt, etc.). La figure 115 représente un compresseur à vapeur, avec volant et poulie supplémentaire de commande, à l'aide desquels on peut actionner en même temps les moulins, bluttoirs, trommels (qui séparent les poudres des plaquettes et grenailles de plomb et zinc, imparfaitement oxydées et enlevées par l'écumoire), ainsi que tous les autres organes mécaniques de l'usine. L'air comprimé est recueilli dans un réservoir A, en forte tôle, essayé à 12 atmosphères, qui sert de magasin et de régulateur : un manomètre ; une soupape de sûreté ; un robinet, à la base du cylindre pour l'écoulement de l'eau entraînée servant à rafraîchir les soupapes ou valves ; un trou d'homme, pour pouvoir visiter l'intérieur du cylindre, quand il y a lieu, complètent cet agencement. De là, l'air s'écoule dans les tuyaux d'embranchement, qui l'amènent à l'atelier de désargentation.

Le vent des ventilateurs serait d'ailleurs insuffisant : d'abord, parce que ne donnant qu'une pression de quelques centimètres de mercure, il ne vaincrait pas la résistance du plomb, qui s'élève à près de 1 mètre de hauteur dans la chaudière pleine, et représente par conséquent une résistance d'une atmosphère par chaque 0m,65 de hauteur ; il faut donc, rien que de ce chef, 2 atmosphères de pression[1]. Le vent des ventilateurs serait encore insuffisant, même s'il pouvait vaincre la résistance du plomb, parce que, pour aller rapidement dans l'oxydation, il faut un volume condensé, pour ne pas refroidir le bain au delà du nécessaire, et pour faire passer, dans un temps donné, par la section d'écoulement du tube adducteur (0m,05), une quantité d'oxygène en excès, la quantité de plomb oxydée étant évidemment proportionnelle à l'oxygène affluent (Voir 552).

Il y a du reste une action spéciale oxydante, en relation directe avec la vitesse d'écoulement du gaz, que nous ne pouvons définir, électrique peut-être, mais qui active évidemment la combustion du zinc[2].

1. 1 atmosphère de pression, mesurée par 0m,76 de mercure, est exprimée par $\frac{0^m,76 \times 11,37}{13,59} = 0^m,64$ de plomb, les densités respectives du plomb et du mercure étant 11,37 et 13,59.

2. Nous croyons intéressant d'indiquer ici que le système d'insufflation à l'air comprimé, appliqué au grillage des minerais, a donné des résultats excellents. Des mattes plombo-cuivreuses argentifères, provenant de l'usine de *Herrerias* du marquis d'Almanzora, près Villaricos, broyées au moulin d'Anduze (ce qu'un autre moulin n'a pu faire), et bluttées à l'état de poudre, ont été chargées dans une chaudière ordinaire de cristallisation, qui contenait un culot fondu de plomb pauvre de 10 centimètres environ de hauteur. Ce chargement a été fait à raison de 5 tonnes de mattes à la fois par chaudière. Lorsque ces mattes étaient au rouge sombre, on introduisait l'air comprimé, et, dans 6 heures de temps, le grillage à fond (*todrœsten* des Allemands) était achevé.

Les torrents d'acide sulfureux qui se dégageaient, et qu'on aurait pu recueillir pour fabriquer de l'acide sulfurique, par exemple, ont dû être envoyés dans l'une des cheminées à haut tirage de l'usine. Il est inutile de râbler ni de ringarder, car toute la masse pulvérulente, sous une ouverture donnée (facile à régler) de la valve de l'air comprimé, oscille et danse sur le bain de plomb sous-jacent. Les gaz qui s'échappent produisent un mouvement gyratoire et onduleux, qui remue parfaitement la masse automatiquement.

Il est bon toutefois, de temps en temps, que l'ouvrier et son aide, suffisants pour le travail de six

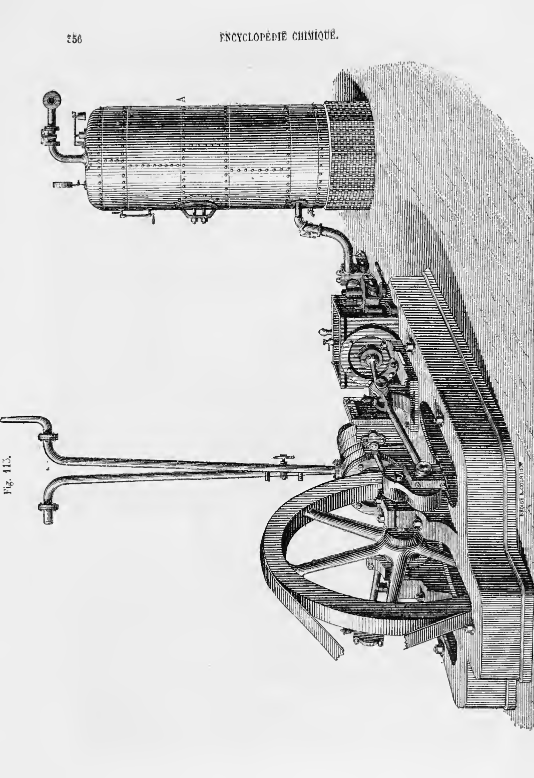


Fig. 113.

L'opération de raffinage préalable consiste, d'après cela, à écumer de temps en temps les *oxydes antimonieux ou n° 1* obtenus, à arrêter le vent pour refroidir en même temps la partie du tube qui plonge dans le bain au rouge-cerise (car l'antimoine le corrode rapidement), et à le déboucher, s'il y a lieu, avec une grande aiguille en fer.

576. γ. **Coût.**
Le coût de ce raffinage préalable est compris dans les frais de zingage et de second raffinage (des plombs zingueux), dont il va être question.

B'. *Zingage et Raffinage des plombs zingueux.*

577. α. **Manipulations.** — β. **Appareils**. La boîte à zingage a été décrite et représentée (344) fig. 89.

Les 3 doses et les arrêts avec refroidissement se font comme il a été dit.

Les crasses riches sont transportées à un chaudron de liquation ou bien concentrées à l'aide des appareils décrits (365 et 367).

Le plomb liquaté retourne à la prochaine opération et est mêlé à du plomb brut préalablement raffiné.

Le raffinage des plombs zingueux se fait exactement comme celui du plomb brut d'origine, par insufflation ; les premières écumes, tant qu'elles sont exclusivement métalliques et non oxydées, sont séparées et mises en pains pour être ajoutées à la prochaine chaudière de désargentation, avec le plomb liquaté.

Les dernières poussières sont des oxydes *pauvres zingueux* (*n°* 2), qui sont mis de côté pour leur traitement ultérieur, qui sera décrit ci-après.

Un coup de pattinsonnage, au besoin, sur les plombs qui resteraient encore avec quelque teneur en argent trop élevée, est à recommander.

Lorsque la chaudière, après le zingage, est arrivée à l'appauvrissement désiré en argent, et qu'on va la traiter à l'air comprimé, la teneur en argent se relève, à mesure que le bain diminue de la quantité d'écumes enlevées. Le bouton d'argent, à l'essai à la coupelle, doit être imperceptible, pour que les plombs zingueux et travaillés ensuite par l'insufflation restent dans les limites pratiques voulues d'argent perdu dans les plombs marchands.

Lorsqu'on introduit, vers le fond d'une chaudière de plomb au rouge, de l'air comprimé à 3 atmosphères, les *premières* écumes zingueuses sont *métalliques;* elles sont composées de zinc, assez fortement chargé de plomb, et font retour du zinc dans une opération ultérieure, en diminution de la constante : $10^k,39$ de la formule. Après environ trois quarts d'heure, le bain de 0,80 pour 100 descend de 0,20 à 0,18 pour 100 en zinc, et alors apparaissent les *oxydes* n° 2 de zinc et plomb; ce sont des poudres jaunes, qui en commençant sont d'abord pâles, plus

chaudières, c'est-à-dire 30 tonnes à la fois, laissent refroidir le tuyau de fer qui plonge, défassent les nodules, dégagent les croûtes, s'il s'en forme, etc.

Comme rapidité, économie, facilité de travail, ce système, que nous n'avons pas breveté, est supérieur à tous les appareils de grillage connus : fours à réverbère, fours tournants, inclinés, à hélice, fours *Spence*, fours à chute lente, dans des tours, *Gerstenöfen*, etc. (Voir Métallurgie du Cuivre.) Tous ces appareils exigent, outre des frais dispendieux d'installation, un travail relativement lent et une main-d'œuvre soignée, si l'on veut arriver à un grillage parfait.

foncées ensuite, jusqu'à ce qu'elles tirent sur le rouge. Le plomb est fort beau, si l'on pousse le nettoyage, jusqu'à ce qu'il prenne l'éclat bleu métallique, persistant après refroidissement, qu'il atteigne ce degré de sonorité mate, presque nulle, caractéristique d'un plomb pur, arrivé à la souplesse et à l'élasticité à froid qui correspondent à une très bonne qualité, et enfin qu'il crayonne bien en noir le papier. Les plombs espagnols de *Sierra Almagrera*, assez chargés de cuivre, antimoine, etc. (2 $^1/_2$ pour 100), donnent des plombs purifiés à l'air comprimé de très bonne qualité.

Un échantillon courant de ces plombs marchands donne à l'analyse :

Plomb	9,999958
Fer	0,000013
Cuivre	0,000002
Zinc	0,000007
Antimoine	0,000018
Argent	0,000002

Les impuretés atteignent à peine 42 grammes à la tonne. Dans la généralité des plombs marchands, elles vont au moins à 200 grammes à la tonne, sans compter la teneur en argent, qui varie de 5 grammes à 30 grammes, mais qui souvent s'élève à 45 et même 60 grammes par tonne, par suite de négligences quelquefois involontaires. Ni l'oxydation (*calcination*) au réverbère, quoique prolongée, ni le brassage au bois (*poling*), ne donnent des résultats suffisants, à moins d'élever la température jusqu'à la fusion des litharges : ce qui, dans des fours qui perdent facilement leur sole, est un travail risqué.

Les buses ou tuyères, les substances chimiques adjuvantes, neutres pour le plomb et avides de zinc, telles que : le chlorure de plomb, la *carnallite* ou sel de *Stassfürth* (ClK + Cl Mg), le chlorhydrate d'ammoniaque, la chaux vive, le sulfate de plomb, que nous avons vus employés dans les usines de l'Eifel (567) (Voir le Mémoire de MM. Henry et Zeiller, *Annales des mines*, tome XVII, 1869); le goudron, le nitrate et le carbonate de soude (*Havre*), etc., le sel marin dans l'usine de Commern (Eifel), donnent lieu à une sulfatation, chloruration, carbonatation ou oxydation du zinc, qui en définitive est toujours accompagnée de grandes pertes de plomb, car toutes les crasses et scories produites sont riches en ce métal et presque toujours aussi en argent.

Jusqu'à ce jour, l'*oxydation du zinc* est encore ce qui a le mieux réussi, pour éliminer le zinc des plombs zingueux appauvris.

578. γ. **Coût.**

Pour arriver à la formule comprenant zingage, liquation, raffinage du plomb zingueux, etc., il nous faut examiner les prix de revient des usines d'Espagne, où ce procédé a été installé et où l'on marche à l'air comprimé.

Le calcul suivant correspond au travail quotidien de 10 tonnes de plomb marchand fabriquées, le roulement normal une fois établi.

Il correspond à des plombs riches de 2 à 3 1/2 kg. à la T., fortement chargés en cuivre, en antimoine (de 2 à 5 pour 100) et en fer (ce dernier provient surtout de l'excès de fondants ferrugineux (oxydes de fer, fer spathique), introduits dans les fontes de minerais compliqués) :

			Par tonne.
Main-d'œuvre : 6 ouvriers et 6 aides.	$42^{fr},10$		$4^{fr},21$
Combustible : $1^{t},60$ houille à 37 francs la tonne. .	59 ,20	$63^{fr},70$	6 ,37
$0^{t},10$ coke à 45 francs la tonne . .	4 ,50		
Zinc[1] : $0^{t},140$ à 500 francs la tonne. .		70 »	7 »
Machine à air comprimé :			
Salaires :	25 ,36	58 ,56	2 ,35
Combustible : $0^{t},40$ houille, à 37 fr. la tonne. .	14 ,80		1 ,48
Divers, Réparations :		7 »	0 ,70
Total.			$22^{fr},11$

Mais il faut remarquer que, dans ce prix, outre le raffinage préalable, sont compris, le raffinage ultérieur, la liquation et les travaux suivants, qui appartiennent également aux crasses riches, savoir :

1° La mouture des crasses riches et 2° leur oxydation par insufflation dans les chaudrons ; car toute cette partie du travail ultérieur se fait en même temps que le zingage et par les mêmes ouvriers.

On sera très près de la vérité en assignant les deux tiers du coût au zingage et réservant l'autre tiers pour le travail des crasses riches, sauf la dépense du zinc qui n'appartien qu'au zingage.

Le coût définitif serait donc constitué comme suit par tonne de plomb brut :

Travail d'ensemble :	Salaires :	$4^{fr},21$	$6^{fr},56$	Salaires
	Id. Machine :	2 ,35		
	Combustible : . . .	6 ,57	7 ,85	Combustible
	Id. Machine :	1 ,48		
	Divers :	0 ,70	0 ,70	Divers
	Zinc :	7 »	7 »	Zinc
		$22^{fr},11$	$22^{fr},11$	

dont il faut faire la répartition ainsi :

1° Travail de zingage (B′), (les deux tiers), soit :	Salaires : . .	$4^{fr}.36$	10,07	
	Combustible:	5 ,27		
	Divers : . .	0 ,44		
	et le Zinc : . . .	7 »	7 »	
	Fr. :		17,07	
2° Travail des crasses riches (C′), (le tiers). soit :	Salaires : . .	$2^{fr},18$	5.04	
	Combustible:	2 ,64		
	Divers : . .	0 ,22		
	Total égal. Fr. :		22,11	

Le combustible, composé de coke et de houille, est ramené en houille, pour plus de simplicité dans les formules générales, en remarquant que les sommes : $5^{fr},27$ et $2^{fr},64$ cor-

1. Les plombs traités sont à $3^{onces},5$, au quintal espagnol, soit $2^{kg},183$ à la tonne,

$$(3.5 \times 28^{gr},75 \times 2,17) = 218^{gr},35 \text{ aux } 100^{kg}.$$

A cause des retours de zinc de la liquation et des premières écumes métalliques du raffinage ultérieur, la dépense en zinc, qui, d'après la formule $Z = 10,39 + 0,035\ T\ (\alpha)$ (347), devrait être de $10^{kg},39 + 7^{kg},64 = 18^{kg},03$, n'a été que de 14 kil. Il y a eu économie de $4^{kg},03$ par tonne, du chef du retour du plomb liquaté et des écumes zingueuses du second raffinage pour plomb marchand.

respondent respectivement à 142 kilogr. et 71 kilogr. de charbon, à raison de 57 francs la tonne [1].

Pour le travail : du raffinage préalable, du zingage proprement dit, de la liquation et du raffinage des plombs zingueux, la portion des frais (1°) est celle qui correspond à ces diverses opérations.

C'est la formule du traitement du zingage, qui peut s'écrire, d'une façon générale [2] :

$$\text{(XXXIII)}\ 4{,}80 + 0{,}142\,n + \text{Zk},$$

n étant le prix du charbon, Z le prix du zinc employé et k le poids en kilogrammes dudit zinc : c'est le prix de revient par tonne de plomb brut.

579. Nous avons employé souvent la formule générale de zingage :

$$5{,}04 + 0{,}216\,n + \text{Zk (XIII)}.$$

Si le zingage se termine par l'affinage au four à réverbère, au lieu de l'air comprimé, les termes de salaires de la machine :

$$0{,}66 \times 2{,}35 = 1{,}55$$

et du combustible correspondant : $0{,}66 \times 1{,}48 = 0{,}96$

sont à déduire ; ce dernier terme représente, en houille : 26 kilogrammes ; la déduction est donc la suivante : Salaires. 1,55
Combustible. . . . 0,026 *n*.

La formule XXXIII : $4{,}80 + 0{,}142\,n + \text{Zk}$, devient alors :
$3{,}25 + 0{,}116\,n + \text{Zk}$; mais il faut y ajouter le prix du raffinage au réverbère : $1{,}80 + 0{,}10\,n$ (VI).

Il vient alors : $5{,}05 + 0{,}216\,n + \text{Zk}$ (XIII).

C'est cette formule que nous avons employée, comme la plus pratique et la plus économique, pour l'appliquer indistinctement à tous les procédés précédents, où le réverbère est employé.

D'. *Travail de l'alliage ternaire.*

580. α. **Manipulations.** — β. **Appareils.**

Les crasses riches liquatées sont complètement oxydées par l'air comprimé, dans une chaudière contenant à sa base un petit culot de plomb riche ; les poussières obtenues sont passées au bluttoir et traitées ensuite par l'acide acétique, étendu d'eau, laquelle doit être privée de sulfates et d'acide sulfurique (l'eau de pluie ou celle de condensation conviennent parfaitement) [3]. L'acide doit marquer de 3 à 4° Baumé ; l'attaque se fait dans des cuves en bois ordinaire ; un serpentin (ou un barboteur à vapeur) maintient une température de 60°, au maximum de 80° centigrades.

La figure 116 représente l'ensemble de deux cuves : l'une d'attaque, l'autre de décantation.

1. 57 francs la tonne de 1000 kilogrammes donnent pour 5fr,27 un poids de 142kg,43 de houille et, pour 2fr,64, un poids de 171kg,35.

2. Salaires. 4,36
Divers 0,44
4,80 (constante) + 0,142 *n* (soit 5 fr. 27 de houille, à 57 fr. la T., ou 0,142 kil.).

3. Les eaux acides des lavages de la céruse servent également pour étendre l'acide acétique.

A est la cuve supérieure d'attaque avec sa bonde de sortie E; C, valve du barboteur de vapeur; B, cuve inférieure de décantation, coupée, faisant voir le serpentin, dont D est le tuyau de vapeur et H le tuyau de vidange, lequel débouche dans un carneau K, conduisant à des bassins collecteurs des eaux condensées, d'où elles sont reprises par l'alimentateur (Giffard) de la chaudière à vapeur; G, sol incliné, cimenté et asphalté, recueillant les liquides perdus par accidents et les amenant à des bassins spéciaux.

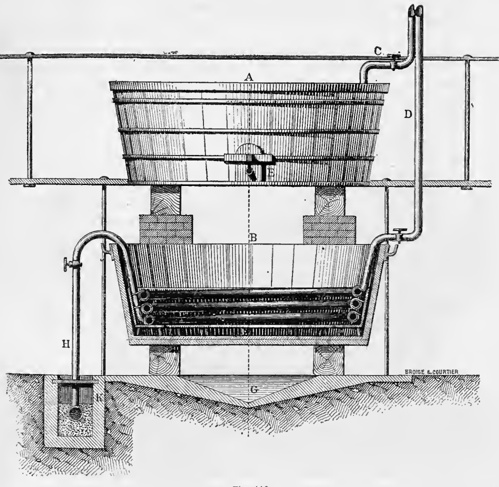


Fig. 116.

Les litharges et l'oxyde de zinc s'attaquent facilement, forment un acétate de plomb et de zinc et, en provoquant, à l'aide d'une rame ou d'un agitateur mécanique, un mouvement constant de la masse à traiter, on obtient rapidement des solutions saturées d'acétates de plomb et de zinc. Celles-ci sont décantées, au fur et

à mesure de leur formation, dans des cuves inférieures, et l'attaque est renouvelée, jusqu'à parfait enlèvement du zinc et du plomb oxydés[1].

La matière qui reste sur le fond de la cuve est l'argent métallique inattaqué, mélangé à de la grenaille fine de plomb et de zinc, imparfaitement oxydés, sans antimoine, si le raffinage préalable du plomb brut a été convenablement exécuté, ce qui est d'une grande importance.

581. Le résidu d'argent, parfaitement lavé, dans une laveuse fermée, jusqu'à ce que les eaux marquent 0° à l'aréomètre Baumé, est passé à la coupelle avec un peu de plomb riche : *un simple affinage de quelques heures* fournit l'argent brut en plaque.

582. Les acétates directement obtenus, ainsi que les eaux des premiers lavages des résidus d'argent, sont amenés à 45° B. par évaporation, à l'aide de la vapeur, dans la cuve même ; si l'on veut faire de belles céruses, il faut concentrer seulement à 18° et traiter par quelques kilogrammes de chlorure de chaux, lequel précipite le fer seul, si la dose, qui se détermine par un essai préliminaire au laboratoire, est bien calculée.

Le liquide, d'abord rougeâtre, coloré par le fer des outils et des opérations métallurgiques antérieures, devient d'un blanc limpide et peut, après transvasement, recevoir l'une des diverses destinations suivantes :

1° Le faire cristalliser pour *acétate de plomb*. Ce sel sert dans les indienneries, comme base du mordant employé pour les étoffes de couleur. La tonne vaut environ 1000 francs. Mais comme cette vente est restreinte et qu'il est en général préférable, si l'on est loin des fabriques d'acide pyroligneux, de régénérer l'acide acétique dont on a besoin, on peut suivre l'une des deux voies suivantes :

2° Fabriquer du *carbonate de plomb* ou *céruse*, contenant un peu de zinc, dont la vente est courante et facile ; ou bien

3° *Du plomb métallique* très pur d'un côté, et du *blanc de zinc* également très pur, d'un autre côté.

Ces deux dernières opérations, que nous allons décrire, restituent l'acide acétique employé.

1° *Céruse par l'Acide carbonique.*

583. La fabrication de la *céruse* avec les acétates se fait, dans l'usine d'*Aguilas*, de la façon suivante. Dans des cuves spéciales, fermées, contenant les acétates limpides et concentrés de 18° à 45° de l'aréomètre Baumé, on fait venir de l'acide carbonique, *comprimé*, à 3 1/2 atmosphères, et amené dans les cuves par des serpentins percés de trous.

La précipitation du carbonate de plomb et zinc se fait en masse et avec une grande rapidité. Lorsque le précipité est terminé, le liquide est de l'*acide acétique*, contenant encore une certaine proportion de plomb et de zinc oxydés, à l'état de sous-acétates, mais qui ne dérangent en rien le traitement ultérieur, puisque cet acide est destiné à reprendre de nouvelles quantités de litharges et d'oxydes de zinc aux

1. L'agitateur mécanique de Koerting frères a bien réussi.

crasses riches. Cette proportion des sous-acétates ne dépasse généralement pas 6 1/2 pour 100.

La céruse et l'acide sont ensuite remués dans la cuve avec une rame, pendant qu'une pompe aspirante et foulante introduit le mélange dans les cadres d'un filtre-presse à lavage absolu. La céruse est recueillie dans les cadres, tandis que l'acide acétique, extrait, limpide, est dirigé dans un réservoir-magasin, d'où il est repris pour des opérations subséquentes.

La céruse est lavée à fond, jusqu'à ce que l'eau marque 0° B.; elle est ensuite recueillie, placée dans des coupes en terre poreuse, portée aux séchoirs, et mise en barils ou en caisses pour le marché. Les eaux de lavage, légèrement acides, sont employées, ainsi qu'il a été dit, pour étendre l'acide acétique qui sert à des attaques nouvelles de crasses riches.

La figure 117 représente un filtre-presse pour la filtration et le lavage absolu de la céruse.

a est le volant avec vis de pressoir, à l'aide duquel on produit le mouvement circulaire pour serrer et desserrer les cadres, séparés les uns des autres par des

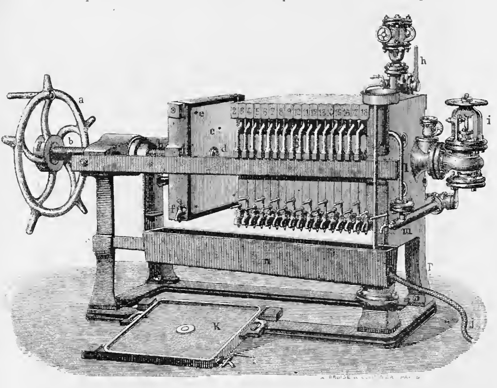


Fig. 117.

toiles filtrantes. Ce filtre-presse, en ouvrant la valve centrale, admet les liquides à filtrer, chassés par une pompe aspirante et foulante, à garniture de plomb laque; en ouvrant la valve supérieure, il admet l'eau de lavage; une éprouvette à demeure

permet de vérifier le degré d'acide acétique que retient encore l'eau de lavage. Le liquide filtré est reçu dans l'auge en fonte doublée de plomb, dans laquelle les robinets des cadres déversent le liquide séparé, qui de l'auge est conduit, par un tube en caoutchouc, aux réservoirs qui doivent l'emmagasiner.

L'opération est terminée de la sorte, car les litharges, peu nombreuses, de l'affinage à la coupelle des poussières d'argent, repassent, après broyage, aux attaques ultérieures de crasses riches, auxquelles on les mêle toujours en proportions d'ailleurs quelconques.

584. Quant à l'acide carbonique, il peut être fourni par les divers foyers de houille, tant des bouilleurs de la machine motrice que des chaudières du zingage et de la coupelle, etc. La suie entraînée est arrêtée au passage et déposée au pied d'écrans en toile métallique, placés dans une galerie des fumées, d'où le gaz acide carbonique, ainsi dépouillé, est ramené à un réservoir hermétiquement clos, contenant quelques centimètres d'eau, où il se lave : ce retour est produit par un ventilateur aspirant, qui établit le tirage nécessaire des foyers. De là, le gaz, refroidi, composé d'oxyde de carbone, d'azote et d'acide carbonique, est reçu dans un gazomètre qui. lorsqu'il est chargé de poids et ouvert, l'écoule, avec une pression déterminée, dans la cuve aux acétates.

Au lieu du gazomètre, il vaut mieux reprendre le gaz par un compresseur (Warrington, Humboldt ou autre), dont les soupapes ou valves sont mises en communication avec ledit réservoir : l'acide carbonique est chassé dans ce cas dans un récipient en tôle ou régulateur, à la pression de 3 1/4 à 3 1/2 atmosphères ; celui-ci à son tour communique, par un tuyau de caoutchouc à âme en fer hélicoïdale, avec le serpentin, qui se trouve dans les cuves aux acétates, et l'écoulement se fait par les trous que les spires du serpentin portent en très grand nombre. L'acide carbonique ainsi comprimé s'échappe en forts bouillons. Comme le compresseur est installé dans l'usine pour l'oxydation du zinc des plombs zingueux et des crasses riches; qu'il fournit en outre le vent à l'affinage de l'argent ; que sa machine est d'ailleurs utilisée comme force motrice des moulins, bluttoirs, etc., il est naturel de l'utiliser aussi pour la compression de l'acide carbonique : on évite ainsi la dépense d'un gazomètre et l'opération est plus nette.

La précipitation des carbonates de plomb et zinc dans l'acide acétique se fait d'autant mieux que l'atmosphère supérieure du bain est plus chargée d'acide carbonique.

Les phénomènes de la *dissociation* du regretté Sainte-Claire Deville sont mis en parfaite évidence, dans cette curieuse réaction.

La cagnardelle, dont on se sert dans le procédé de fabrication de la céruse de Clichy, ne donnerait pas une pression suffisante.

La fabrication de l'acide carbonique se pratique, dans ce dernier procédé, depuis les conseils de M. Dumas, à l'aide d'un four chargé de pierre à chaux et de charbon (Voir *Chimie de Payen*, page 642) : elle est parfaitement applicable, et, dans une localité où la pierre à chaux est abondante et à bon marché, il est préférable de l'employer, plutôt que les gaz perdus de l'usine, si on a la vente de la chaux.

1re VARIANTE.

2° Plomb métallique et Blanc de zinc.

585. Lorsqu'on ne veut point conserver dans la céruse la petite quantité de zinc qui lui vient du réactif employé pour la désargentation, et qui, du reste, la rend beaucoup plus blanche et plus résistante comme couleur, on peut précipiter le plomb à l'état métallique et chimiquement pur, à l'aide de quelques plaques de zinc : la liqueur se transforme alors complètement en acétate de zinc. La réaction est rapide et s'arrête, lorsque la dernière trace de plomb s'est précipitée, ce que l'on reconnaît facilement, en traitant une prise d'essai du liquide par l'hydrogène sulfuré : ce réactif, comme on sait, noircit la liqueur, si elle contient du plomb.

Le plomb précipité, bien lavé et comprimé, est refondu dans une chaudière sous une couche de charbon en poudre et il est chimiquement pur et excellent pour plomb d'essai.

Si ce plomb est fort peu lavé et laissé à l'air libre, mouillé, il se transforme peu à peu (au bout de 15 jours), sans fumier et sous la seule influence de l'atmosphère, en *céruse*. La céruse fabriquée à l'acide carbonique (1° (590)) est de la céruse *Clichy;* la seconde, fabriquée à l'air, est de la *céruse hollandaise*.

On a donc ainsi les deux espèces de céruse du commerce à volonté.

L'*acétate de zinc* est, dans le cas qui vient d'être examiné, demeuré seul et pur ; il est soumis alors à son tour au traitement de l'acide carbonique comprimé et fournit de l'hydrocarbonate de zinc blanc et de l'acide acétique régénéré.

2e VARIANTE.

586. Si l'on ne veut pas faire de blanc de zinc, mais de la calamine artificielle, on supprime le traitement au chlorure de chaux (pour enlever le fer). La bouillie de carbonate de zinc grise, bien lavée à l'eau et moulée en briques, après séchage suffisant, constitue un excellent minerai de zinc (44, 245, 246, 247, 248, 249).

On peut encore traiter l'acétate de zinc par l'*acide sulfurique*, manutention courante là où cet acide est à bon marché. On fait alors du sulfate de zinc, qu'on laisse cristalliser tranquillement en beaux cristaux blancs, dans l'acide acétique complètement régénéré.

On peut alors à son tour traiter le sulfate de zinc recueilli, comme il a été dit plus haut (520 et 521), de façon à régénérer l'acide sulfurique et l'oxyde de zinc à l'état de calamine artificielle, ou bien encore à l'état de blanc de zinc seulement, en perdant l'acide sulfurique, dans ce dernier cas.

3e VARIANTE.

Traitement par le carbonate de soude.

587. Enfin, au lieu de traiter par l'acide carbonique gazeux, on peut traiter les acétates de plomb et de zinc par les carbonates de soude du commerce et faire également de la *céruse*. L'acétate de soude obtenu est traité par l'acide sulfurique, après concentration ; l'acide acétique est régénéré et séparé du *sulfate de soude*, qui cristallise facilement (avec 10 équivalents d'eau). Ce sel a une valeur com-

merciale qui paye à peu près la majeure partie du coût de l'acide sulfurique et du carbonate de soude employés comme réactifs auxiliaires.

Toutefois, comme les carbonates de soude du commerce tiennent souvent des sulfures de sodium, potassium, etc., qui donneraient des céruses grises et même noires, il convient, aussitôt que ces sulfures sont présents, de les purger préalablement avec de l'acétate de plomb de l'usine même. Le sulfure de plomb précipité est peu abondant, parce que le sulfure l'est lui-même peu dans le sel alcalin : il se transforme d'ailleurs aisément en plomb métallique, en présence du zinc métallique et d'un peu d'acide acétique dilué.

Le procédé à la soude a été le premier en date et suivi dans le principe, dans l'usine d'*Aguilas ;* mais, en traitant par l'acide carbonique, on gagne du temps ; on évite deux opérations : celle de l'acétate de soude et du sulfate de soude, ainsi qu'un transport, quelquefois dispendieux, d'acide sulfurique.

Si l'on voulait enlever à l'acide acétique les sous-acétates qu'il contient encore, tant après son traitement par l'acide carbonique gazeux comprimé que par l'acide sulfurique dans l'acétate de soude, il suffit de terminer l'opération, en précipitant à l'état de sulfate le peu de plomb qui reste, par l'acide sulfurique versé sans excès et de laisser le sulfate de zinc cristalliser dans la liqueur ; l'acide acétique est, après décantage, très pur.

Le sulfate de zinc cristallisé dans l'acide, lorsqu'il atteint un certain stock dans l'usine, reçoit alors l'un des deux traitements indiqués plus haut (520) et (521). Des traces de sulfate de zinc négligées, ou un excès d'acide sulfurique qui serait laissé par mégarde dans le bain d'acide acétique régénéré, produiraient du sulfate de plomb, insoluble, mélangé à l'argent de coupelle, lors de l'attaque dans une opération ultérieure des litharges et des crasses riches. L'acide, dans ce cas, se corrige par des additions d'acétate de plomb, qui se trouvent dans l'usine même, jusqu'à stricte neutralisation.

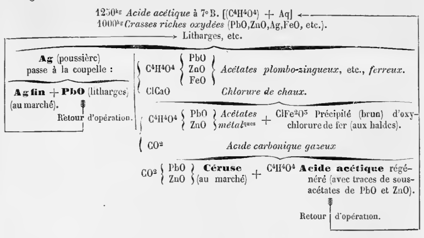
Les résidus de sulfate de plomb se traitent d'ailleurs comme les sulfures noirs de plomb provenant du nettoyage des soudes, et ainsi que les fonds de coupelle, c'est-à-dire par l'acide acétique (ou sulfurique) et le zinc métallique. Le plomb se précipite à l'état poreux sur les plaques de zinc et l'acétate (ou le sulfate de zinc), s'ajoute aux acétates (ou sulfates) congénères, obtenus précédemment.

588. Les essais de régénération par *distillation*, de l'acide acétique des acétates de plomb et zinc, en les décomposant en présence de l'acide sulfurique, dans des alambics ou cornues, ont donné des résultats peu rapides et peu économiques. Il se forme une grande quantité d'*acétone* et d'*oxyde de carbone*, au détriment du rendement, qui n'est que de 60 à 70 pour 100 de l'acide primitif.

Les expériences de la distillation ont été faites avec beaucoup de soin ; c'est après avoir reconnu : 1° que la distillation est d'un rendement insuffisant, quoique fournissant de l'acide très concentré, et 2° qu'elle offre quelque danger dans une usine à feux nus abondants, parce que l'acide obtenu est très inflammable, — qu'on a dû renoncer à la voie sèche et chercher la voie humide, qui réussit fort bien[1].

1. C'est à M. Maletra, croyons-nous, qu'est due la suppression de la voie sèche, dans cette question de l'acide acétique régénéré.

589. Le travail de la première manière de cette méthode peut se résumer dans le diagramme suivant :



Le lecteur fera facilement le diagramme des variantes indiquées.

590. L'acide acétique est essayé à l'acétimètre ordinaire, à l'aide de la teinture de tournesol et d'une dissolution titrée d'ammoniaque ou de soude caustique. On achète l'acide pyroligneux dans le commerce généralement à 7° Baumé, et, s'il atteint ce degré, à 15° de température (on se sert pour cela d'un pèse-vinaigre spécial), le mètre cube ou les 1000 litres pèsent 1050 kilogrammes, et tiennent 38 pour 100 d'acide acétique cristallisable (181).

Il faut bien vérifier s'il ne contient pas d'acide sulfurique ou d'autres corps étrangers, qui gêneraient dans l'attaque et qui lui donnent de la densité : l'abondance des fumées blanches (caractéristiques de l'acide sulfurique), ou l'importance du résidu solide, lorsqu'on évapore à sec un peu de l'acide à essayer dans une capsule de porcelaine, rendent aisément compte du degré de pureté du produit.

Les densités des solutions d'acétates de plomb sont fournies par l'échelle suivante, établie à la température de 15°.

DEGRÉS DE L'ARÉOMÈTRE.	DENSITÉ.	POUR 100 D'ACÉTATE DE PLOMB $2(C^4H^3)O^4$ PbO + $3H^2O$
2 degrés Baumé.	1,0127	2 %
9° —	1,0564	10 %
16° 1/2 —	1,1254	18 %
22° —	1,1704	24 %
27° —	1,2211	32 %
44° 1/2 —	1,4271	50 %
45° —	1,4535	52 %

A 45° B. la dissolution cristallise facilement.

Le point de saturation de l'acétate de zinc correspond à 16° de l'aréomètre Baumé : à partir de là, il cristallise aussi assez facilement.

Il est clair que les températures des cuves, chauffées par les serpentins, faussent les résultats de l'aréomètre et que ceux-ci exigent une correction de l'échelle indiquée ci-dessus : ces corrections sont faciles à faire, dans chaque usine, en pesant une même liqueur à froid (à 15° cent.) et à chaud, avec le thermomètre comme guide.

La dépense d'acide est de 1240 kilogrammes d'acide à 7° pour dissoudre 1000 kilogrammes d'*oxydes* n° 1, n° 2 et n° 3 de plomb et de zinc.

591. Les appareils nécessaires, d'après ce qui vient d'être dit, sont :

1° Le *compresseur* à air, dont il a été question pour le raffinage préalable, pour l'oxydation du zinc dans les plombs zingueux pauvres et dans les crasses riches liquatées ; il sert en outre à lancer l'acide carbonique gazeux dans les cuves de céruse, et fournit le vent à la coupelle, etc. (Fig. 115 ci-dessus.)

2° Des *cuves en bois*, étagées les unes sur les autres, de la contenance minimum de 3000 litres, de $0^m,90$ à 1 mètre de profondeur au plus, garnies de serpentins à vapeur, parfaitement cerclées. Elles doivent être installées au-dessus de sous-sols étanches, avec inclinaison, de façon à ramener les liquides, perdus ou versés par mégarde, à un collecteur spécial pour chaque nature de liquide (acide acétique pur, acide étendu, acétate de plomb zingueux, acétate de zinc, etc.). Des robinets en bois, maniés avec des clefs de sûreté, permettent de vider les cuves et de décanter les liquides, en les faisant passer, au besoin, sinon dans un filtre-presse, du moins sur des filtres mobiles en sparterie, doublés de toile et placés au-dessus des cuves de décantation. (Fig. 116 ci-dessus.)

3° Des *monte-jus*, marchant à la vapeur, faisant par le vide l'absorption du contenu d'une cuve et le transportant dans une autre, située à moins de 8^m de hauteur, à la volonté du manipulateur, par la pression (la profondeur est arbitraire).

La fig. 118 représente un monte-jus disposé de façon à obtenir un vide rapide.

La chaudière en tôle est verticale et reçoit la vapeur par le tuyau V; elle est garnie d'un indicateur de vide i, d'un robinet à air a, de deux robinets d'écoulement b et d; le tuyau d'adduction A, terminé par un tuyau en caoutchouc A′, amène le liquide, lorsque le vide est fait ; le tuyau B, terminé par le tuyau en caoutchouc B′, expulse ce même liquide, lorsqu'on admet la pression de la vapeur. Le vide, par la condensation de la vapeur, est accéléré à l'aide d'un arrosage extérieur d'eau froide, provenant du tuyau c et envoyant des jets d'eau h, h', h''... par de nombreux trous établis sur les spires s,s,s,s... d'un tuyau de plomb, qui enveloppe le haut de la chaudière ; m assise en ciment du monte-jus ; k, k, canaux d'écoulement de l'eau froide qui a arrosé la tôle à l'extérieur pendant la condensation ; c, cercle en tôle, qui assujettit le monte-jus à un point fixe (mur ou colonne); E, trou d'homme ; f, g, soutiens en tringle de fer des tuyaux en caoutchouc.

4° Des *filtres-presses*, avec lavage forcé ou absolu, pour séparer la céruse et l'acide acétique, avec les pompes aspirantes et foulantes correspondantes. (Fig. 117 ci-dessus.)

5° Des *bacs*, *reservoirs* ou *bassins* de réception, enfermés dans des caves ou celliers, pour y recueillir l'acide acétique à l'abri de la chaleur et des intempéries, ces caves sont analogues à celles où l'on conserve les vins, les bières et les spiritueux en général.

Dans l'usine d'*Aguilas*, le compresseur à air qui sert : 1° à emmagasiner de l'air comprimé, tant pour les oxydations des métaux, plomb et zinc, que pour l'affinage

de l'argent à la coupelle; 2° à emmagasiner l'acide carbonique gazeux nécessaire à la fabrication des céruses et du blanc de zinc ou calamines artificielles, actionne en même temps, à l'aide du volant et d'une poulie de commande (fig. 115), un arbre de transmission, qui fait mouvoir deux moulins concasseurs et tritureurs d'*Anduze*, une laveuse *Pierron et Dehaître*, deux *trommels-blutoirs*, une *turbine* ou *esso-*

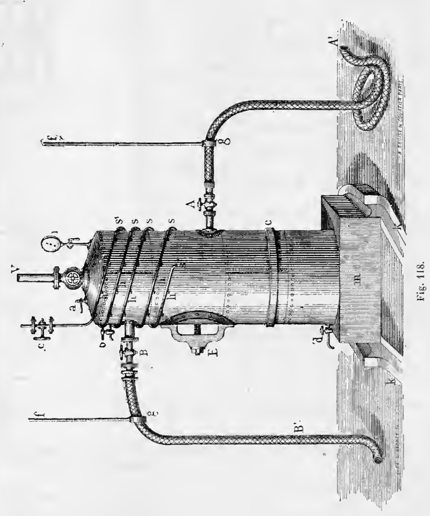


Fig. 118.

reuse, pour sécher les sels (sulfate de zinc, de soude, etc.), un *ventilateur*, pour l'aspiration de l'acide carbonique (et au besoin de l'air atmosphérique pour la coupelle, si le compresseur venait à être dérangé), et finalement les *pompes aspirantes foulantes* des filtres-presses. La force de 8 à 10 chevaux-vapeur suffit pour le travail de désargentation de 300 tonnes de plomb par mois.

590. La figure 119 représente un plan général d'usine de désargentation, fondée sur le traitement par l'acide acétique.

PLAN D'UNE USINE DE DÉSARGENTATION.

Echelle de 0m,002 pour 1 mètre.

Fig. 119.

591. γ. **Coût.**

Les frais pour le travail des $7^t,408$ d'oxydes (372), tenant 33,5 kilogrammes d'argent à la tonne, provenant des crasses riches de 100 tonnes de plomb brut, en ce qui concerne la liquation, l'oxydation, la mouture, le blutage, etc., sont déjà compris dans le prix de revient général du zingage, qui a été partagé en deux portions, dont un tiers a été expressément réservé pour en charger le présent travail ((386) (2°)). Ces frais sont, par tonne de plomb brut :

Salaires :	2 fr. 18. . . .	2 fr. 18	
Combustible : . .	2, 64.		0,071. *n*
Divers :	0, 22. . . .	0 fr. 22	
	5 fr. 04; soit :	2 fr. 40	+ 0,071 *n* (XXXIV)[1].

n désignant le prix de la tonne de houille : ceci correspond à la partie du travail de désargentation par *voie sèche* seulement.

592. Il faut y ajouter les frais spéciaux et additionnels de la *voie humide*
Ces frais, pour 100 tonnes de plomb brut, sont les suivants :

Salaires : (4 hommes à l'attaque et à la céruse, etc.). . . .	160 fr.	580 »	(ψ)
1 maître coupelleur, son aide et 2 chauffeurs, employés au lavage et raffinage de l'argent, etc.	220 fr.		
Combustible : 1000 kilogrammes houille, à *n* fr.		*n*	
Perte d'acide acétique dans le traitement[2].		250 »	
Chlorure de chaux : (pour obtenir la céruse blanche)[3]. . .		207 ,50	
Divers :		350 »	
Total.		1167fr,50	

Ces frais correspondent à 100 tonnes de plomb brut, ou $7^t,408$ de crasses riches oxydées, et peuvent s'écrire comme suit, pour une tonne de plomb brut :

Salaires :.	3fr,80	le $\frac{1}{100^e}$ de (ψ)
Perte (acide acétique) :	2 ,50	
Chlorure de chaux :	2 ,07	
Divers :	3 ,50	
	11fr,67	

1. Pour 1 tonne de crasses riches : $\frac{240 + 7,10\ n}{7,408} = 32,37 + 0,957\ n\ (\omega)$.

Dans tous ces calculs, il faut remarquer qu'il y a deux manières de procéder : *a*) rapporter à la tonne de plomb brut d'origine, ce qui est le type adopté dans l'ensemble de cet ouvrage; *b*) rapporter à la tonne de crasses riches oxydées, ce qu'il est utile et nécessaire de faire souvent, pour arriver précisément au prix précédent : il faut alors diviser les frais pour 100 T. par 7,408.

2. Pour $7^t,408$ d'oxydes, il faut $7^t,408 \times 1^t,250 = 9^t,250$ d'acide acétique à 7° Baumé. C'est la dépense pour 100 tonnes; il faudra donc, pour 1 mois. c'est-à-dire pour traiter 300 tonnes de plomb brut, le triple : $3 \times 9^t,250 = 27^t,750$, qui seront régénérées, à 5 pour 100 près.

Le type pratique de rendement est de 97,50 pour 100; nous admettons seulement 95 p. 100. Il y aura donc une perte de $0,05 \times 27^t,75 = 1^t,38$ d'acide acétique dans le mois; à 500 francs, c'est 690 fr., dont le 1/3, pour 100 tonnes, est : 230 francs.

3. Une cuve de 3000 litres d'acétates (de plomb et zinc) exige environ 80 kil. de chlorure de chaux et correspond approximativement à 1 tonne d'oxydes. Le chlorure, à 350 francs les 1000 kil., donne lieu à une dépense de 28 francs, soit, pour $7^t,408$ d'oxydes : 28 fr. × $7^t,408$ (correspondant à 100 tonnes de plomb brut) : 207fr.50.

Combustible : . . . . 0,010 n, n étant le prix de la tonne de houille, d'où :

11,67 + 0,010 n[1]. (XXXV) pour une tonne de plomb brut.

593. Les deux sommes réunies de la *voie sèche* et de la *voie humide* (XXXIV) et (XXXV) donnent :

Constante :	$2,40 + 11,67 = 14,07$
Combustible :	$0,071\, n + 0,010\, n = 0,081\, n,$

ce qui, pour 1 tonne de plomb brut, donne la formule (XXXVI) :

$$14,07 + 0,081\, n$$ [2].

La restitution est de 90^{kg} céruse et 95 % d'acide acétique.

594. *Variante.* La formule XXXVI, lorsqu'on emploie le carbonate de soude et l'acide sulfurique s'augmente des frais suivants, pour 100 tonnes de plomb d'œuvre ou 7^{t},408 de crasses riches[3] :

Main-d'œuvre supplémentaire :	20 fr.	
Combustible : 512^{kg} houille, soit :		0,512 n
Acide sulfurique : 50 kil., à 200 francs la T.	6	
Carbonate de soude et divers :	85 ,50	
Total.	111^{fr},50 + 0,512 n	

et, pour 1 tonne de plomb brut : $1,115 + 0,005\, n$ (XLII).

La formule générale du travail des crasses riches pour cette variante devient alors :

(Formule XXXVI)	$14,070 + 0,081\, n$
(Id. XLII)	$1,115 + 0,005\, n$
	$15,185 + 0,086\, n$ (XLIII)

La restitution en blanc de céruse est de 90^{kg} et en sulfate de soude de 110^{kg}, par tonne de plomb brut.

Les autres variantes donnent des formules analogues, en y faisant entrer les frais spéciaux du travail au zinc pour la précipitation du plomb et le travail de l'acétate de zinc.

1. Le calcul ψ donne comme coût, pour 1 tonne de crasses riches oxydées : $157,54 + 0,155\, n$ (ω').
2. Pour 1 tonne de crasses riches oxydées, on trouve le coût suivant, somme des formules (ω) et (ω') :

$$189,91 + 1,092\, n \; (\omega'').$$

3. La suppression de la fabrication du gaz acide carbonique ne donne lieu à aucune diminution de frais le travail du compresseur étant surtout employé aux autres opérations indiquées.

D'. *Travail des résidus.*

595. *α.* **Manipulations.** — *β.* **Appareils.**

Dans le procédé par l'acide acétique, on produit les résidus suivants, par tonne de plomb brut d'origine :

1° Oxydes antimonieux n° 1, du raffinage préalable : 21 kilogrammes.

2° Oxydes pauvres n° 2, du raffinage des plombs zingueux : $287^k,55$.

3° Litharges, abstrich, etc. } en quantités insignifiantes.
4° Fonds de coupelle, }

Les trois premières classes de résidus se traitent exactement comme les crasses riches, par l'acide acétique, et par conséquent *ne donnent lieu à aucun travail du four à réverbère ou du four à manche.*

Quant aux fonds de coupelle, ils sont, après broyage, traités par l'acide acétique et le zinc métallique, qui précipite le plomb métallique, avec l'*argent contenu.*

Ces matières, passées au laminoir, pour donner au plomb obtenu par la voie humide une compacité et une densité suffisantes, sont lavées au crible ou à la machine *Huet* et *Geyler*, ou au *Rund-budle*, qui sépare les matières non métalliques (phosphates de chaux et marnes) du plomb. Ce dernier, bien lavé, est fondu dans un chaudron et repassé à la coupelle ou bien dans les crasses riches, comme fond de chaudière nécessaire au travail de l'air comprimé : c'est le seul plomb produit comme résidu ; il n'est pas, en réalité, un plomb de retour, puisqu'il n'est pas désargenté à nouveau, c'est-à-dire n'exige point de dépense nouvelle en zinc.

Dans ce procédé, comme il n'y a ni four à réverbère ni four à manche, il n'y a par conséquent ni volatilisation, ni scories. Les fumées de l'affinage d'argent sont traitées comme les fonds de coupelle ; c'est une quantité insignifiante, tandis que, dans les procédés nombreux cités auparavant, où l'argent est extrait en coupellant par concentration, elle ne laisse pas que d'avoir une assez grande importance.

En ce qui concerne ce traitement des oxydes, par voie humide, en remplacement de la voie sèche généralement employée, nous insisterons spécialement sur le traitement des oxydes antimonieux n° 1, qui, dans la voie sèche, donnent lieu aux *plombs laques*, qui disparaissent ici complètement.

Cette élimination, absolue et immédiate de l'antimoine de toutes les matières de l'usine, se fait à l'état d'oxyde jaunâtre. L'antimoine est d'abord concentré, par le raffinage préalable à l'air comprimé, dans le lot n° 1 de 21 kilogrammes d'oxydes antimonieux.

Lorsqu'on a réuni une certaine quantité de ces oxydes, ils sont traités dans une cuve d'attaque à part, par l'acide acétique ; ils fournissent de l'acétate de plomb très ferreux, de l'argent métallique en très faible quantité, qui reste sur le fond de la cuve d'attaque.

En décantant l'acétate de plomb, qui ne contient point de zinc, si l'on agite le bain qui tient en suspension l'antimoine oxydé, celui-ci, très léger, passe à la cuve inférieure, en flottant dans le liquide qui s'écoule : un simple filtre interposé entre la cuve d'attaque et celle de décantation le retient et le sépare définitivement.

Le produit, filtré et lavé, pourrait peut-être recevoir une application, comme couleur jaune.

596. Les données précédentes sont résumées dans le tableau ci-après, où sont estimés, comme nous avons fait jusqu'ici, les poids des résidus divers : R, V, L et S.

	R	V	L	S	TOTAL
A′	21kg	»	»	»	»
B′	»	287kg,55	Insignifiant	»	»
C′	»	»	»	»	»
Total. . .	21kg	287kg,55	»	»	308kg,55

597. γ. **Coût.**

Les frais pour 308t,55 de résidus oxydés[1], à traiter par l'acide acétique et provenant de 1 tonne de plomb brut, est entièrement analogue à celui des crasses riches ; ils représentent par tonne de plomb : 30,85 % en sus des frais trouvés par tonne, pour le travail des crasses riches et qu'il faut ajouter de ce fait. Les résultats devront être en outre multipliés par 5, rapport entre le total des crasses riches (6t,195) et la somme totale des oxydes (30t,855).

598. Les formules ci-dessus trouvées sont donc à multiplier par le coefficient $0{,}30 \times 5 = 1{,}50$, ce qui donne pour le travail des résidus, dans les deux cas examinés :

599. *Travail* (Céruse, acide carbonique) : (XXXVI) × 1,50, soit :

$$1{,}50 \times (14{,}07 + 0{,}081\,n)$$
$$= 21{,}105 + 0{,}121\,n \ (\text{XLIV})$$

600. *Variante* (Carbonate de soude) : (XLIII) × 1,50, soit :

$$1{,}50 \times (15{,}185 + 0{,}086\,n)$$
$$= 22{,}777 + 0{,}129\,n \ (\text{XLVIII})$$

Au *Travail* (Céruse, acide carbonique) correspond une restitution de : 550kg de céruse plus 95 % d'acide acétique.

A la *Variante* correspond une égale restitution de blanc de céruse de 550kg, plus 95 % d'acide acétique et 665kg de sulfate de soude.

E′. *Retours d'opérations. Prix de revient.*

601. Il n'y a point de refonte, par conséquent point de retours d'opération.

602. Les frais réunis se résument finalement dans les formules suivantes :

Traitement par le gaz acide carbonique comprimé.	Raffinage préalable et Zingage réunis . . .	(XXXIII)	4,221 + 0,142 *n* + Zk
	Crasses riches. . .	(XXXVI)	14,070 + 0,081 *n*
	Travail des résidus. .	(XLIV)	21,105 + 0,121 *n*
	Retours d'opération .		» »
	Somme		39,975 + 0,544 *n* + Zk.

1. Ici ce n'est plus du plomb métallique, comme dans le four à réverbère et dans le four à manche : ce sont des matières oxydées (en réalité des retours d'opération).

3e VARIANTE. Avec le carbonate de soude.	Raffinage préalable et Zingage réunis. . .	(XXXIII)	4,800 + 0,142 *n* + Zk
	Crasses riches	(XLIII)	15,185 + 0,086 *n*
	Travail des résidus. .	(XLVIII)	22,177 + 0,129 *n*
	Retours d'opération .		» »
	Somme		42,162 + 0,357*n* + Zk

605. Les formules générales que nous avons données dans le courant de cett Deuxième Partie, sont toutes comparables entre elles : mais elles ne peuvent toutefois donner un résultat d'appréciation correcte qu'à la condition de tenir compte des *Restitutions de produits commerciaux* et des *Pertes de métaux.*

TROISIÈME PARTIE.

CONCLUSIONS.

604. Nous sommes arrivés à la fin du programme fort compliqué que nous nous étions tracé. Par son contact avec la Métallurgie du Plomb et celle de l'Argent ; par l'importance des nouvelles méthodes, si nombreuses, créées depuis moins de quarante ans ; par les controverses multiples, que la diversité des intérêts et les variations des localités créent forcément autour d'une question si vaste et si difficile, la Désargentation des plombs méritait tout ce développement, sous peine de rester dans l'abstrait et dans le vague. La Désargentation est un vaste domaine de la Chimie industrielle : celle-ci peut s'y donner carrière encore largement, jusqu'à ce que les *desiderata*, auxquels nous avons fait allusion dans les premières lignes des Préliminaires, soient nettement résolus.

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur les données principales réunies dans ce livre, — écrit sous l'empire d'un véhément désir d'être utile au fabricant et à l'ingénieur engagés dans cette branche métallurgique, — nous pensons que les faits qu'il contient sont de nature à les initier d'un bloc dans tous les détails importants de la matière en même temps qu'il aura sous la main une somme assez abondante d'éléments, pour embrasser *de haut* et *de près* l'industrie dont il s'agit. Nous avons cherché à leur donner les moyens précis pour leur permettre d'établir leur compétence théorique, et jusqu'à un certain point pratique, dans la question ; enfin, à l'aide d'études spéciales et locales, il est probable qu'ils y trouveront un guide dans leurs jugements.

605. A cet égard, nous ferons les réflexions suivantes :

Pour juger une méthode de désargentation au point de vue *technique*, c'est-à-dire indépendamment de certaines données financières locales et spéciales, il n'est besoin que du prix de revient strictement calculé : ce n'est toutefois que dans une comptabilité rigoureuse qu'on trouve des bases correctes d'appréciation et l'exactitude désirable.

En jugeant une opération industrielle technique, comme on le fait souvent, en ne tenant compte que des consommations des appareils, on ne peut que caractériser une méthode métallurgique donnée ; mais pour passer de là, par une généralisation, aux résultats réels, dans ses détails et son ensemble commercial et financier, il faut d'autres éléments. Somme toute, c'est la balance des produits et des frais qui est le nœud important de ce problème ; nous renvoyons à cet égard le lecteur aux réflexions sur la matière de M. Grüner. *Principes généraux*, t. V, de l'Encyclopédie.

Un bilan sous forme de *Doit*, pour tous les frais, et sous forme d'*Avoir*, pour tous

les produits, est évidemment la vraie et, nous dirons, la seule manière d'arriver à la balance exacte des bénéfices ou pertes qu'on attend d'une opération. S'il est vrai que l'ingénieur est généralement préposé plutôt à la prospérité et au fonctionnement technique de l'usine qu'au fonctionnement financier de l'affaire dont l'usine est le centre, il ne peut cependant ni s'abstenir de la considérer sous le point de vue financier, ne fût-ce que pour faire cadrer constamment l'élément technique vers le but commercial poursuivi ; il est souvent à la fois le conducteur technique et financier de l'affaire industrielle; il est en tout cas le conseil obligé de ses commettants, même financièrement parlant, dans une matière où le plomb, l'argent et quelquefois l'or sont en jeu régulier et constant : le producteur, s'il n'est pas l'ingénieur, a besoin, lui aussi, de tous les renseignements réunis, pour être à la hauteur de son rôle financier et commercial.

Le classement des méthodes, au point de vue de leur valeur technique, paraît devoir être ici la conclusion forcée de ce travail. Nous n'avons pas voulu le faire :

1° à cause des froissements, certainement involontaires, qui auraient pu se produire ; 2° pour ne pas lui enlever son caractère exclusivement scientifique et industriel.

Le lecteur fera d'ailleurs les calculs facilement et classera de lui-même.

606. Au point de vue général, et sous toutes ces réserves, il semble résulter, étant données les mêmes conditions de charbon, transports sur le marché, frais généraux, tarif anglais, prix des réactifs zinc et autres, capitaux, et compte tenu des restitutions de produits secondaires, ainsi que des pertes de métaux, etc., que :

1° Le pattinsonnage à *la vapeur* est *en tête des procédés au zinc*, à l'exception de quelques-uns de ceux qui usent de l'*acide acétique ;*

2° Que le pattinsonnage *à bras ne lutte qu'avec certains de ces procédés au zinc, mais non pas avec la masse des autres. Ceux dans lesquels le zinc, réactif coûteux, n'est pas perdu et est plus ou moins complètement restitué, lui sont supérieurs.*

Telles *conditions locales* de charbon, tarif, transports au marché, prix du zinc, etc., peuvent modifier ces déductions : cela est clair ; toutefois les calculs, vérifiés et faits avec le plus grand soin, ne permettent pas de penser que les conclusions qu'ils fournissent et que nous résumons ne soient rigoureuses dans le cas général que nous examinons.

607. La question de désargentation a donc avancé d'un nouveau pas, par la méthode de cristallisation à la vapeur et par la méthode du zinc. Celle de l'acide acétique nous semble revêtir un caractère général de simplicité, reposer sur une utilisation très pratique des résidus secondaires, sous forme de céruse, etc., dont la consommation est considérable, et exclure les plombs *laques* d'une façon formelle. Techniquement, les opérations de la coupelle, des fours à réverbère et à manche, si dispendieuses, disparaissent, avec tout leur cortège de résidus divers et multiples.

Est-ce là le dernier progrès? Évidemment non. La voie de l'électricité paraît devoir ouvrir de nouveaux horizons à la métallurgie de la désargentation des plombs.

En tout état de cause, la démonstration d'une coexistence parallèle nécessaire des méthodes de cristallisation et de zingage paraît bien ressortir de cette étude. Il n'est pas douteux non plus que le zingage n'est utilement appliqué que lorsque le réactif zinc est utilisé, quel que soit le moyen employé pour arriver à ce but.

608. Consignons ici, en terminant, pour contrôler et corroborer, jusqu'à un certain point, les conclusions précédentes, l'opinion de divers directeurs d'usines, ingénieurs et métallurgistes éminents, sur les mérites relatifs des trois méthodes : Coupellation directe, Pattinsonnage et Zingage.

L'illustre professeur de Berlin, M. Bruno Kerl, indique dans sa dernière publication : « *Grundriss der Metallhüttenkunde* », à laquelle nous avons fait de nombreux emprunts et que nous avons eue constamment sous les yeux, que les procédés du *zinc :*

1° Diminuent de 1/5 à 1/4 les frais techniques du pattinsonnage;

2° Que l'argent gagné est de 5 à 6 grammes en plus, par tonne de plomb brut, le pattinsonnage y laissant 10 grammes en général;

3° Que l'économie de combustible est de 10 pour 100.

D'après le même auteur :

On compte dans le Haut Hartz qu'il n'est plus possible de coupeller des plombs à moins de 0,03 % d'argent, soit 300gr à la T. ; les frais s'y élèvent à : 15 marcs par tonne, soit 17 fr. 50, et la perte en métaux à 10 %.

Cette limite serait à Freiberg de 0,09, à 0,12 % d'argent, et, en Angleterre, de 0,03 à 0,05 % d'argent.

Le même professeur calcule qu'on peut traiter au pattinsonnage des plombs à 0,01 % d'argent, soit 100gr à la T. et même à 70gr, avec des charbons à très bas prix

Dans le Haut Hartz, on peut traiter au pattinsonnage des plombs de 0,12 à 0,20 % d'argent, soit 120gr à 200gr à la T., pourvu que le marché de plomb donne une valeur de 30 marcs par 100kg, soit 375 fr. par T. de plomb marchand.

Ces types sont bien inférieurs à ceux de la Saxe ; car, à Freiberg, il faut de 0,60 à 0,70 % d'argent, soit 600 à 700 grammes à la T.

609. Dans une récente étude, où il met en comparaison les différents systèmes de la désargentation, M. Hermann, l'ingénieur de l'usine d'Ems, dit qu'ils présentent entre eux les rapports suivants au point de vue de l'économie :

	COUPELLATION DIRECTE	PATTINSONNAGE	ZINGAGE
Comme Salaires :	3	1 1/2	1
Comme Pertes en métaux, argent et plomb :	6	2	1
Comme Production de plombs marchands impurs :	0,2 %	0,05 %	0,015 %
Comme Teneur en argent perdu dans les plombs marchands	0,0025	0,002	0,0006

610. M. Landsberg, directeur de Stolberg, ne croit pas à la pureté des plombs provenant du zingage, principalement quand ils sont de provenance de plombs bruts cuivreux; le cuivre persiste dans les plombs marchands.

Il pense que là où le combustible est cher, le zingage est plus avantageux que le

pattinsonnage (nous l'avons déjà dit) ; mais qu'il ne s'emparera réellement de la situation que si l'on arrive à *restituer le zinc*. Il fixe par 100 kilogrammes les prix de revient comparatifs des trois procédés essayés pour Stolberg, comme suit :

De 5,60 marcs à 6,40 marcs, la coupellation directe;

De 1,80 marcs à 2,40 marcs, le pattinsonnage à bras; de 1,20 marcs à 1,60 marcs, le procédé à la vapeur; et il n'admet sur toutes ces méthodes qu'une diminution de 20 à 40 pfennings pour le zingage *Cordurié* (1 pfenning = 0,01 marc; 1 marc = 1 fr. 25).

611. M. Illing, l'ingénieur dont nous avons eu fréquemment occasion de citer les travaux, donne les prix suivants par 100 kilogrammes :

1,50 marcs pour la coupellation directe;

5 marcs pour le pattinsonnage ;

2 marcs pour le zingage.

Il semblerait, d'après lui, résulter un avantage de la coupellation directe sur le pattinsonnage et même sur le zingage : cela n'est pas admissible, après ce qui a été dit : Première Partie ; Chap. II, 1[re] Section, § III.

612. M. Grüner enfin, à propos du procédé *Cordurié*, au Havre, donne les types suivants, déjà cités :

70 francs par tonne, pour la coupellation directe;

50 à 55 francs pour la cristallisation;

20 à 25 francs pour le zingage.

La perte en argent, au lieu de 4 à 6 pour 100, descend, pour cette dernière méthode, à 1 pour 100 seulement.

M. Kerl, pour les pertes en argent, indique : 1,45 pour 100 de plomb et 0,625 d'argent perdus pour les usines du Haut Harz marchant au zingage.

Sauf M. Landsberg, aucun de ces ingénieurs ne distingue le procédé à la vapeur, et, s'ils considèrent la méthode du zinc à un point de vue général, leurs conclusions sont tirées d'une localité plus ou moins étendue et d'un procédé isolé ou déterminé.

Telle est l'opinion de ces savants, qu'il nous a paru opportun de consigner ici.

613. Comme statistique, nous avons cherché à réunir les données ; éparses dans divers ouvrages et publications et de les grouper de façon à ce que, sur cette importante matière, l'ingénieur et le producteur aient des notions aussi certaines que possible et bien nécessaires du reste.

Ce premier travail n'est évidemment qu'une ébauche, un croquis : plusieurs ingénieurs s'occupent sérieusement de cette question de la production du plomb et de l'argent. Nous complétons, pour notre part, dans la Métallurgie de l'Argent ce qui est relatif à ce dernier métal. Il serait bien désirable que tous les grands producteurs fournissent leur contingent de renseignements exacts aux Sociétés ou aux Bureaux de statistique internationale : il est de l'intérêt de tous de connaître la vérité en cette matière.

M. Landsberg peut être cité, sous ce rapport, comme un modèle à suivre. Il vient de publier, sur les districts allemands, une notice fort intéressante ; nous nous empressons de la résumer ici, pour indiquer sous quelle forme et dans quel sens ce genre de renseignements peut être utile aux producteurs et aux ingénieurs ; de plus

elle achèvera de donner une physionomie suffisamment exacte de la métallurgie des plombs argentifères en Allemagne, qui est, depuis de longs siècles, la terre classique de la métallurgie du plomb et de l'argent.

614. Voici cet extrait :

	USINES	1882		1881		1882	1881
		PLOMBS	LITHARGES	PLOMBS	LITHARGES	ARGENT	ARGENT
		T.	T.	T.	T.	Kg	Kg
Prusse.	Stolberg.	14.919	49	13.996	49	26.130	20.227
(En dehors du Hartz (Hanovre) et du Nassau).	Rhin-Nassau	6.239	»	7.200	»	7.608	6.212
	Mechernich	25.055	»	22.409	»	5.108	4.438
	Commern	2.727	»	2.362	»	988	1.181
	Pœnsgen et fils	3.100	»	3.189	»	1.175	1.381,5
	Rothenbach	40	208	55	270	901	969,5
	Walkner-Croneck (près Rosding	5.358	488	5.489	884	3.679	4.056
	Friedrichshütte (Tarnowitz)	6.683	1.077	8.459	791	5.245	5.552
	Mansfelder-Gewerkschaft.	»	»	»	»	62.708	59.836
Hanovre.	Oberhartz.	10.447	»	9.428	»	32 592	26.385
	Unterhartz (3/7 de Brunswick)	579	1.596	424	1.587	3.375	3.584
Nassau.	Ems.	5.805	»	5.772	180	7.403	6.887
	Braubach	3.176	»	2.721	»	6.085	5.515
Saxe.	Freiberg.	5.064	752	4.494	466	50.985	39.133
	Totaux	91.690	4.170	805.989	4.227	213.982	185.607
		95.860		90.216			

615. D'après les renseignements de M. Landsberg, l'augmentation de production en plombs allemands, pour cette période et pour ces 4 groupes, serait de 6 à 7 %, et celle de l'argent de 10 %. Il admet une production de 100.000 tonnes de plomb pour l'Amérique. Il indique une baisse sur le métal argent de l'ancien prix de 60 pence 3/4 à 57,786 en 1877, et à 51,811 en 1882, sur le marché de Londres ; il considère également que la baisse a atteint son maximum.

A la fin de 1880, le stock *allemand* en lingots est apprécié par lui à : 170.000^{kg}, réduits par le monnayage à 94.477^{kg}.

Il estime la quantité totale de monnaie d'argent à 45 millions de kilogr. ;

A 2 millions, la production annuelle du globe ;

A 1/2 million, la consommation industrielle.

Enfin il pense que le prix de l'argent, dans l'avenir, dépend :

1° De l'excédent absorbé par l'exportation sur les marchés orientaux ;

2° De l'écoulement plus ou moins rapide des réserves d'Europe et d'Amérique ;

3° De l'élimination plus ou moins complète du métal argent, comme étalon monétaire, dans les pays où le bi-métallisme est encore en vigueur, élimination qui ne nous paraît nullement proche.

Bien que personnellement nous ne soyons pas tout à fait d'accord sur ces chiffres et ces diverses conclusions, il nous a paru utile de les consigner, parce qu'elles émanent d'un homme très au courant de ces questions. Plusieurs de ces points sont traités spécialement dans la Métallurgie de l'Argent.

FIN DE LA TROISIÈME PARTIE.

NOTES FINALES

NOTE N° I.

CALCULS DES CRISTALLISATIONS NÉCESSAIRES :

1° Pour mettre une batterie en allure normale.
2° Pour la première période de travail normal.
3° Pour la deuxième période —
4° Pour la troisième période —
5° Pour la quatrième période —

Nota. — 1° Les colonnes verticales correspondent au travail de cristallisation fait dans une chaudière, dont le numéro dans la batterie est au haut de la colonne.

2° Les cristaux de 10 tonnes pèsent, dans le système $m = 3$: $6^t,66$, et les plombs-mères ou culots $3^t,33$. Par abréviation, nous représenterons les premiers par 6, les seconds par 3, sauf à faire les rectifications, lors des déductions ultérieures.

3° La cristallisation d'une chaudière est représentée par le signe ⌉⌣⌈, qui contient à son intérieur le numéro d'ordre de la chaudière ; le cristal figure à gauche et le culot à droite. Exemple : chaudière n° 10, fournissant un cristal de 6T ($6^t,66$) et un culot de 3T ($3^t,33$) : 6⌉10⌈3

§ I. MISE EN TRAIN DE LA BATTERIE POUR ARRIVER A UN TRAVAIL NORMAL DE PATTINSONNAGE (*chaudières de* 1 *à* 92).

Abréviations. — *ch*, charge complète de 10 tonnes ; *ch'*, charge aux 2 tiers : l'indice indique le numéro d'ordre de l'alimentation. — 3, signifie qu'on dépose un culot hors des chaudières, faute de place. — 3,, indique qu'on le reprend au travail : le numéro entre parenthèses, à côté, indique de quelle chaudière provient le culot repris.

Règles de travail. — On marche toujours de préférence *à droite*, en cas de choix, parce qu'on arrive plus vite au plomb riche. On n'alimente jamais, tant qu'il y a des stocks disponibles suffisants.

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :										
Titres en argent par T. 0 10gr	1 20	2 40	3 80	4 160	5 320	6 640	7 1280	8 2560	9 5120	10 10240gr
Plomb marchand. .							Alimentn			Plomb riche de coupelle.
						6	ch 1 / [1]	3		
						3	ch. 2 / [2]	3		
					6	[3]	3			
						6	ch.*3 / [4]	3		
							6	[5]	3	
					3″	3″(2) / [6]	3			
						6	[7]	3		
				6	[8]	3				
					6	[9]	3			
				3,	3″(6) / [10]	3				
Situation de la batteri ./006033333/.	....	...	6	[11]	3	....	....	....	....	
						6	ch.*4 / [12]	3		
					6	[13]	3			
				6	[14]	3				
			3,	3″(10) / [15]	3					
Situation de la batterie ./060333363/.	....	6	[16]	3	.. .	....	....	....		
						6	ch.*5 / [17]	3		
					6	[19]	3 6	[18]	3	
						6	[20]	3		
Stock froid ; culots déposés (quand ils sont repris, ils sont soulignés.			(3,15)	3,/10)	3,/6)	3,/2)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :											
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Situation de la batterie			6		3	3	6				
					6	6 / 21	3				
						6	22	3			
				6	23	3					
					6	24	3				
			3,	3„(15) / 25	3						
				6	26	3					
		6	27	3							
			6	28	3						
		3,	3„(25) / 29	3							
6		30	3	....	....	....	....	....	....	....	...
Situation de la batterie. ./033333336/.							6	ch.*6 / 31	3		
						6	32	3			
					6	33	3				
				6	34	3					
			6	35	3						
		6	36	3							
6		3„(29) / 37	3	....	....	....	....	....	....	....	
Situation de la batterie. ./033333366/.							6	ch.*7 / 38	3		
								6	39	3	
Stock froid; culots déposés (quand ils sont repris, ils sont soulignés)		3,(29)	3./25	3./15							
0		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie.......		5	5	5		9	6		9	
Situation de la batterie.	....	....	....	....	....	....	....	6	[40]	3
.|033560 PLEINE 60|.					6	[41]	5			
						6	[42]	5		
							6	[43]	5	
				6	[44]	5				
					6	[45]	5			
						6	[46]	5		
			6	[47]	5					
				6	[48]	5				
					6	[49]	5			
		6	[50]	5						
			6	[51]	5					
				6	[52]	5				
	6	[53]	5							
		6	[54]	5						
			6	[55]	5					
Situation de la batterie :	....	....	....	....	....	....	.... ch.°8.	....	....	...
.|66605333|.						6	[56]	5		
					6	[57]	5			
				6	[58]	5				
Stock froid; culots déposés (quand ils sont repris ils sont soulignés)	3/29									
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie.......	6	6	6	6	·	3	3	6	3	
Situation de la batterie :	....	....	....	....	....	....	....	....	....	...
./666603363/.							ch. *9			
						6	[59]	3		
					6		6	[6]	3	
						[61]	3			
						6	[62].	3		
Situation de la batterie :	....	....	.. .	....	....	....	....	....	....	...
./666660033/.							ch. *10			
						3,	[63]	3		
					3,	[64]	3			
				3,	[65]	3				
			3,	[66]	3					
		3,	[67]	3						
	3,	[68]	3							
6	[69]	3								
Situation de la batterie :	....	.. .	....	....	....	....	....	....	....	...
./033333363/							ch. *11			
						6	[70]	3		
							6	[71]	3	
								6	[72]	3
Situation de la batterie :	....	....	....	...	....	....	....	....	....	...
./03333 PLEINE 660/.					6	[73]	3			
Stocks froids; culots froids.....	3,(68,	3,(67)	3,(66)	3,(65)	3 (64,	3 (63)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie.......			5	5	5	9		9	6		
							6	[74]	5		
								6	[75]	5	
					6	[76]	5				
						6	[77]	5			
							6	[78]	5		
				6	[79]	5					
					6	[80]	5				
						6	[81]	5			
			6	[82]	5						
				6	[83]	5					
					6	[84]	5				
		6	[85]	5							
			6	[86]	5						
				6	[87]	5					
	6	5,,(68) [88]	5								
		6	[89]	5							
			6	[90]	5						
		5,	5,,(67) [91]	5							
	6	[92]	5								Fin de la mise en train.
Situation de la batterie et Stocks *chauds* (culots *chauds*)........		0	5	5	5	5	5	5	5	0	
Stocks *froids* (culots *froids*). . .		5(91		5,(66)	5,(65)	5,(64)	5,(65)				
RELIQUAT		1		1	1	1	1				5 culots.

RÉSUMÉ : MISE EN TRAIN DE LA BATTERIE.

1° *Chargement* ou plomb brut mis en travail.	3 chaudières pleines : Nos 1, 2, 63 : $3 \times 10 =$	0^{t} ,	83^{t},33
	8 chaudières 2/3 pleines : Nos 4, 12, 17, 31, 38, 56, 59, et 70 : $8 \times 6^{t},66 =$	53^{t},33	
2° *Produits.*	5 chaudières aux 2/3, de *plomb marchand.* Nos 30, 37, 69, 88, 92 : $5 \times 6^{t},66 =$	33^{t},33	40 tonnes : 48 pour 100.
	2 chaudières au 1/3, de *plomb riche.* Nos 40 et 72 : $2 \times 3^{t},33 =$	6^{t},66	

3° *Stock.*

(a) *Culots froids.* Ont été déposés des chaudières nos 2, 6, 10, 15, 25, 29, lesquels ont été repris de nouveau.

Déposés des chaudières nos 63, 64, 65, 66, non repris . . . . 4 culots

Déposés des chaudières, nos 67, 68, repris.

Déposés de la chaudière, nos 91, non repris . . . . 1 culot.

Total non repris : . . . . . . 5 culots froids

$5 \times 3^{t},33 = 16^{t},66$

(b) *Culots chauds*, dans toutes les chaudières, moins le n° 1, c'est-à-dire : 8 culots à 3^{t},33 : $8 \times 3^{t},33 = 26^{t},66$

Total du stock : 43^{t},33 : 52 pour 100

4° *Nombre de chaudières faites :* 92×10 tonnes = 920 tonnes, en 92 chaudières.

$$Rapport : \frac{920^{t} \text{ plomb élaboré}}{40^{t} \text{ plomb produit}} = 23.$$

§ II. — Ire PÉRIODE DE TRAVAIL NORMAL.

Chaudières : de la 93e à la 141e (49 chaudières)

MÊMES ANNOTATIONS ET RÈGLES QUE DEVANT.

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :										
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie .... (Après la mise en train)		3	3	3	3	3	3	3	3	
						6	ch. *12 93	3		
					6	94	3			
				6	95	3				
			6	96	3					
		6	97	3						
	6	98	3							
6	3,,(91) 99	3								
Situation de la batterie : ./033333363/	....	....	....	....	....	....	ch. *13	....	....	...
						6	100	3		
							6	101	3	
					6	102	3			
						6	103	3		
				6	104	3				
					6	105	3			
			6	106	3					
				6	107	3				
		6	108	3						
			6	109	3					
	6	110	3							
		6	111	3						
Stocks froids....	3 (91)		3,(66)	3,(65)	3,(64)	3,(63)				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie		6	6		3	3	3	3	3	6	
Situation de la batterie .		....	....	....	....	....	....	....	....	....	...
./660333336/.							6	ch. *14 112	3		
						6	113	3			
					6	114	3				
				6	115	3					
			3,	3,,(66) 116	3						
		3,	11.	3							
	6	118	3								
Situation de la batterie :		....	....	....	....	....	....	....	....	....	...
./033333366/.							6	ch. *15 119	3		
								6	120	3	
Situation de la batterie : ./03333 PLEINE 663/.									6	121	3
						6	122	3			
							6	123	3		
								6	124	3	
					6	125	3				
						6	126	3			
							6	127	3		
				6	128	3					
					6	129	3				
Stocks froids....		3,(117	3,(116	3,(66)	3,(63,	3,(64)	3,(63,				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie.......		3	9	6		9		3	3	
					6	130	3			
		6	131	3						
			6	132	3					
				6	[illegible]	3				
	6	134	3							
		6	135	3						
			6	[illegible]	3					
	3,	3,,(116 / 137	3							
		6	138	3						
6	[illegible]	3								
./030333333/.	....		....	....	....	....	....	....	....	...
	6	140	3							
6	3,(117) / 141	3								Fin de la 1re période de travail normal
	....	....	....	....	....	....	....	....	....	...
Situation de la batterie : ./0333333330/.	0	3	3	3	3	3	3	3	3	6

Stocks chauds, comme lors de la chaudière n° 92

RELIQUAT OU STOCKS CHAUDS	1			1	1	1				4 culots.
Stocks froids....	3,(117) / 3,(137)	3,(116)		3,(65)	3,(64)	3,(63)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PÉRIODE DE TRAVAIL NORMAL.

1° *Chargement* ou plomb brut mis en travail. — 0 chaudière pleine; 4 chaudières 2/3 pleines, [n°s 93, 100, 112, 119), soit 4 chaudières × 6t,66 . . . . 26t,66

2° *Produits.* — 4 chaudières aux 2/3 pleines de *plomb marchand* (n°s 99, 118, 139, 141), soit 4 chaudières à 6t,66 . . . . . . 26t,66
1 chaudière au 1/3 pleine de *plomb riche*, n° 121, soit 1 × 3t,33. . . . . 3t,33 } 30t,00

3° *Stock.*

(a) *Culots froids :* ont existé au commencement du travail.

5 culots n°s 91, 66, 65, 64, 63, soit	5	8	
Déposés durant le travail.			
3 culots, n°s 116, 117, 137	3		
Ont été repris :			
Anciens : n°s 91, 66	2	4	
Nouveaux : n°s 116, 117.	2		
Soit	4×3t,33 =		13t,33

(b) *Culots chauds*

Les 8 culots des chaudières de la batterie, moins le n° 1, soit 8 × 3t,33. 26t,66

En nombres ronds : 40 T.

Le *stock*, qui était après la 92e chaudière, c'est-à-dire au commencement de la première période du travail normal, de 43t,33 (page VI), a diminué de ce fait de 3t,33, qui se trouvent en effet ajoutées aux 26t,66 introduites comme chargement et font les 30 tonnes de plomb marchand et riche produites.

4° Le *nombre de chaudières* faites a été de [141 — 92] = 49 , à 10 tonnes ; le plomb manipulé a donc été de 490 tonnes.

$$\textit{Rapport} : \frac{490 \text{ plomb manipulé}}{30 \text{ plomb produit}} = 16,33$$

§ III. — 2ᵉ PÉRIODE DE TRAVAIL NORMAL.

Chaudières : de la 142ᵉ à la 187ᵉ (46 chaudières).

MÊMES ANNOTATIONS ET RÈGLES QUE DEVANT.

NUMÉROS DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie		3	3	3	3	3	3	3	3	
							ch.* 16			
						6	142	3		
					6	143	3			
				6	144	3				
			6	145	3					
		6	146	3						
	6	147	3							
	3,(137)									
6	148	3								
Situation de la batterie :	....	....	....	....	....	....	....	....	....	
./0333333363/.							·h. *17			
						6	149	3		
							6	150	3	
					6	151	3			
						6	152	3		
				6	153	3				
					6	154	3			
			6	155	3					
				6	156	3				
Stocks froids.....	3,(137			3,(65)	3,(64)	3,(65)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie		3	9	6		3	3	3	6	
		6	157	3						
			6	158	3					
	6	159	3							
		6	160	3						
Situation de la batterie: ./660333336/.	....	....	....	....	....	....	.... ch. n° 18	....	....	
						6	161	3		
					6	162	3			
				6	163	3				
			6	164	3					
Situation de la batterie : ./666033366/.	....	....	....	....	....	....	.... ch. n° 19	....	....	
						6	165	3		
							6	166	3	
								6	167	3
					6	168	3			
						6	169	3		
							6	170	3	
				6	171	3				
					6	172	3			
						6	173	3		
Stocks froids.....				3,(65)	3,(64)	3,(65)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1



NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON										
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie :	6	6	6	6	6	6		3	3	
				3,,(55)						
			3,,	174	3					
				6	175	3				
					6	176	3			
		3,	177	3						
			6	178	3					
				6	179	3				
	3,	180	3							
		6	181	3						
			6	182	3					
	183	3								
Situation de la batterie : ./036033333/.	....	....	....	....	....	....	....	....	....	...
	6	184	3							
		6	185	3						
		3,,(177)								
	3,	186	3							
6	187	3								
Situation de la batterie : ./0333333330/.	0	3	3	3	3	3	3	3	3	Fin de la 2e période normale.
Reliquat ou stocks chauds...	2		1		1	1				5 culots
Stocks froids.....	3,(180) 3,(186)	3,(177.	3,(174,	3,(65)	3,(64)	3,(65				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

RÉSUMÉ DE LA SECONDE PÉRIODE NORMALE.

1° *Chargement* plomb brut mis en travail.
- 0 chaudière pleine;
- 4 chaudières aux 2/3 pleines (n°s 142, 149, 161, 165).
- Soit 4 charges × 6,66 = ... 26^t,66

Produits.
- 3 chaudières aux 2/3 pleines de *plomb marchand* (n°s 148, 183, 187), soit : 3 × 6^t,66 . . . . . . = 20^t, »
- 1 chaudière au 1/3 pleine de *plomb riche*, n° 167. 3^t,33
- Total : 23^t,33

3° *Stock.*

(a) Culots froids : Ont existé au commencement du travail : 4 culots (n°s 137, 65, 64, 63), soit 4
Déposé, durant le travail, 4 culots (n°s 174. 177, 180, 187), soit . . . . 4 — 8
Ont été repris :
Anciens : n°s 137, 65 2
Nouveaux : n° 177.. . . . . 1 — 3
Restent culots. . . . . 5.

b) Culots chauds.
5 × 3^t,33. . . . . 16^t,66
8 × 3^t,33. . . . . 26^t,66
— 43^t,33

Le *stock* revient à ce qu'il était, après la mise en train.

4° Le *nombre de chaudières* : [187 — 141] = 46, à 10 tonnes : 460 tonnes.

$$\textit{Rapport}: \frac{460^t \text{ plomb manipulé}}{23^t,33 \text{ plomb produit}} = 20.$$

§ IV. — 3e PÉRIODE DE TRAVAIL NORMAL.

Chaudières : de la 188e à la 236e (49 ch.).

MÊMES ANNOTATIONS ET RÈGLES QUE DEVANT.

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie.......			3	3	3	3	3	3	3	3	
							6	ch. °20 188	3		
						6	189	3			
					6	190	3				
				6	191	3					
			6	192	3						
		6	193	3							
	6	3,(180) 194	3								
Situation de la batterie : ./033333063/.		....	....	....	....	....	....	....	....	....	....
							6	ch. °21 195	3		
								6	196	3	
						6	197	3			
							6	198	3		
					6	199	3				
						6	200	3			
				6	201	3					
					6	202	3				
			6	203	3						
				6	204	3					
Stocks froids....		3,(180) 3,(186)		3,(174)		3,(64)	3,(65)				
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON :

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie.......		9	6		3	3	3	3	6	
	6	205	3							
		6	206	3						
6	3,/186 207	3								
Situation de la batterie : .										
./0 PLEINE 03333336/.	....	....	....	....	. .	....	....	....	....	...
	6	208	3							
./603333336/.	....	....	....	....	....	....		....	....	..
						6	ch. *22 209	3		
					6	210	3			
				6	211	3				
			6	212	3					
		6	213	3						
./660333366/.	....	....	....	....	....	....	....	...	....	...
						6	ch. *23 214	3		
							6	215	3	
	....	....	....	....	....	....	....	6	216	3
					6	217	3			
						6	218	3		
							6	219	3	
				6	220	3				
					6	221	3			
						6	222	3		
Stocks froids....	3/186)		3,(174)		3(64	3,(65,				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON

0	1	2	3	4	5	5	7	8	9	10
Situation de la batterie.......	6	6		9	6	6		3	3	
			6	[223]	3					
				6	[224]	3				
					6	[225]	3			
		3,	3,,(174) [226]	3						
			6	[227]	3					
				6	[228]	3				
	3,	[229]	3							
		6	[230]	3						
			6	[231]	3					
6	[232]	3								
Situation de la batterie : ./0 PLEINE 6033333/	....	....	....	....	....	...	...	...	....	...
	6	[233]	3							
		6	[234]	3						
	3,	3,,(226) [235]	3							
6	[236]	3								
Situation de la batterie : ./0333333330/.										Fin de la 3e Période normale.
RELIQUAT OU STOCKS CHAUDS	3(229) 3,(235)	3(226)	3,(17)		3,(64)	3,(63)				
Stocks froids....	2				1	1				4 culots.
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

RÉSUMÉ DE LA 3e PÉRIODE NORMALE.

1° *Chargement* Plomb brut mis en travail. {
0 chaudière pleine
4 chaudières 2/3 pleines (Nos 188, 195, 209, 214).
Soit 4ch×6t,66 . . . . 26t,66.

2° *Produits.* 4 chaudières aux 2/3 pleines de *plomb marchand :*
(Nos 194, 207, 232, 236).
Soit $4 \times 6^t,66$ . . . . $26^t,66$ } 30 tonnes.
1 chaudière au 1/3 pleine, *plomb riche :*
N° 216, soit $1^{ch} \times 3^t,33$ . . . . $3^t,33$ }

3° *Stock.*

a) *Culots froids :* Existaient au commencement du travail :
Nos 180, 186, 174, 64, 63. . . . . 5 } 8 culots
Déposés durant le travail : Nos 226, 229, 235. 3 }

Ont été repris :
Anciens : Nos 180, 186, 174. . . . . 3 } 4 culots.
Nouveaux : Nos 226. . . . . 1 }

Restent culots froids : . . 4

Soit $4^c \times 3^t,33$:. . . . . $13^t,33$ } 40 tonnes.
b) *Culots chauds.* (Nos 229, 235, 64, 63). $8 \times 3^t,33 =$ $26^t,66$ }

Le *stock* est le même qu'à la 1re période.

4° Le *nombre de chaudières* faites : [236 — 188] = 49 chaudières, à 10 tonnes : 490 tonnes.

$$Rapport : \frac{\text{490 tonnes plomb manipulé}}{\text{30 tonnes plomb produit}} = 16,33.$$

Comme à la première période.

§ V. 4e PÉRIODE DE TRAVAIL NORMAL.

Chaudières : de la 237e à la 279e (43 ch.).

MÊMES ANNOTATIONS ET RÈGLES QUE DEVANT.

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON.										
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie		3	3	3	3	3	3	3	3	
							ch. *21			
						6	237	3		
					6	238	3			
				6	239	3				
			6	240	3					
		6	241	3						
	6	242	3							
	3,,(229,									
Situation de la batterie : 6	243	3								
	....	....	....	....	....	....	....	....	....	
./033333363/.							ch. *23			
						6	244	3		
							6	245	3	
					6	246	3			
						6	247	3		
				6	248	3				
					6	249	3			
			6	250	3					
Stocks froids.....	3,(229) / 3,(233)				3,(64)	3,(63)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie......	-	3	9		9		3	3	6	
				6	251	3				
		6	252	3						
			6	253	3					
	6	254	3							
		6	255	3						
	3,,(255)									
6	256	5								
	6	257	3							
Situation de la batterie : ./607353331/.	....	....	....	....	....	....	....	....	....	....
							ch. *26			
						6	258	3		
					6	259	3			
				6	260	3				
			6	261	3					
Situation de la batterie :		6	262	3						
./660353366/.	....	....	....	....	....	....	....	....	....	
							ch. *27			
						6	263	3		
							6	264	3	
									265	3
Stocks froids....	3,(255)					3,(63)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

NUMÉROS D'ORDRE DES CHAUDIÈRES DE LA BATTERIE PATTINSON.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Situation de la batterie......	6	6		3	3	9	6	6		
					6	[266]	3			
						6	[267]	3		
							6	[268]	3	
				6	[269]	3				
					6	[270]	3			
						6	[271]	3		
			6	[272]	3					
				6	[273]	3				
					6	[274]	3			
					3,,(64)					
				3,	[275]	3				
			3,	[276]	3					
		3,	[277]	3						
	3,	[278]	3							
6	[279]	3								
Situation de la batterie : ./0333333330/.	...	....	....	....	....	....	....	....	....	Fin de la 4e période normale
RELIQUAT OU STOCK.	1	1	1	1		1				3 culots.
Stocks froids.....	3,(278)	3,(277)	3,(276,	3,275)	3,(64)	3,(63)				
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

RÉSUMÉ DE LA 4ᵉ PÉRIODE DE TRAVAIL NORMAL.

1° *Chargement.* Plomb brut mis en travail.
- 0 chaudière pleine.
- Chaudières aux 2/3 pleines (Nᵒˢ 237, 244, 258, 263).
- Soit : $4^{ch} \times 6^t,66 =$ 26ᵗ,66

2° *Produits.*
- 3 chaudières aux 2/3 pleines de *plomb marchand* (Nᵒˢ 243, 256, 279).
- Soit : $3 \times 6^t,66$ . . . . 20ᵗ »
- 1 chaudière au 1/3 pleine de *plomb riche* (N° 265). Soit : $1 \times 3^t,33$ 3ᵗ,33
- } 23ᵗ,33.

3° *Stock.*

a) *Culots froids.*
- Existaient au commencement : (Nᵒˢ 229, 235, 64, 63). 4
- Déposés durant le travail (Nᵒˢ 278, 277, 276, 275). 4
- } 8 culots.
- Repris :
- *Anciens :* (Nᵒˢ 229, 235, 64). 3
- *Nouveaux :* — 0
- } 3 culots.
- Restent. . . 5 culots.
- (Nᵒˢ 278, 277, 276, 275, 63).
- Soit : $5 \times 3^t,33 =$ 16ᵗ,66

b) *Culots chauds :*
- $8 \times 3^t,33$. 26ᵗ,66
- 43ᵗ,33

Comme lors de la mise en train et à la 2ᵉ période.

4° *Nombre de chaudières :* $[279 - 237] = 43^{ch}$, à 10^t : 430 tonnes.

$$\textit{Rapport :} \frac{\text{430 tonnes plomb manipulé}}{23^t,33 \text{ plomb produit.}} = 18,43.$$

§ VI. CONCLUSION.

Si l'on récapitule la formation des périodes normales : Nᵒˢ 1, 2, 3 et 4, on trouve les résultats suivants :

N° d'ordre	ON OBTIENT UNE CHAUDIÈRE DE :	1ʳᵉ PÉRIODE	2ᵉ PÉRIODE	3ᵉ PÉRIODE	4ᵉ PÉRIODE
1	Pl. marchand .... à la	7	7	7	7
2	Id. .... *id..*	$2 \times 6 + 7$	0	$2 \times 6 + 1$	$2 \times 6 + 1$
3	Pl. riche.............. *id..*	3	$2 \times 6 + 7$	$7 + 2$	$7 + 2$
4	Pl. marchand.......... *id..*	$3 \times 5 + 3$	$3 \times 5 + 1$	$3 \times 5 + 1$	$3 \times 4 + 2$
5	Id. .... *id..*	2	4	4	0

Ce qui veut dire qu'on obtient, dans la 1ʳᵉ Période, une chaudière de plomb marchand à la 7ᵉ chaudière, puis $2 \times 6 + 7 = 19$ chaudières après, c'est-à-dire à la $7 + 19 = 26^e$; puis une de plomb riche, 3 chaudières après, c'est-à-dire à la $26 + 3 = 29^e$; puis une nouvelle de plomb marchand, après $3 \times 5 + 3 = 18$ nouvelles chaudières, c'est-à-dire à la $29 + 18 = 47^e$, et une dernière, 2 chaudières après, c'est-à-dire à la $47 + 2 = 49^e$ chaudière.

On peut représenter ces résultats comme suit, en faisant $m = 3$ (Système de pattinsonnage adopté) :

		1re période	2e période	3e période	4e période
1	Pl. marchand	2×m+1	2×m+1	2×m+1	2×m+1
2	Id.	6×m+1	0×m+0	4×m+1	4×m+1
3	Pl. Riche	1×m+0	6×m+1	3×m+0	3×m+0
4	Pl. marchand	6×m+0	5×m+1	5×m+1	4×m+2
5	Id.	1×m—1	1×m+1	1×m+1	0×m+0

Les termes de la première ligne sont tous égaux ($2m+1=7$).

On peut mettre ce tableau sous une autre forme :
Prenons : $H=7$ (chiffre qui est le numéro de la chaudière d'alimentation).

		1re période	2e période	3e période	4e période
1	Pl. marchand	H	H	H	H
2	Id.	3H—2	0	2H—1	2H—1
3	Pl. riche	H—4	3H—2	H+2	H+2
4	Pl. marchand	2H+4	2H+2	2H+2	2H
5	Id.	H—5	H—3	H—3	0

Tout ceci ne peut que donner des jalons à qui voudra approfondir ces calculs, qui du reste sont réellement sans intérêt pratique.

§ VII.

En somme qu'importe-t-il de connaître?

1° Le *nombre de chaudières* à faire, pour arriver à remettre la batterie en *amorce*. (La batterie est amorcée, quand tous les culots existent dans toutes les chaudières, hormis les deux chaudières extrêmes: [0, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 0.])

2° Le nombre de chaudières de plomb *marchand* qu'on obtiendra?

3° Le nombre de chaudières de plomb *riche* qu'on obtiendra?

Or, les culots froids qui restent en stock font seuls varier la période, en longueur et en résultats.

Examinons le nombre de chaudières à cristalliser qui correspond à chaque chaudière de la batterie, dans les 4 périodes normales étudiées.

On trouve le tableau suivant, assez curieux :

Nos d'ordre des chaudières de la batterie Pattinson	1	2	3	4	5	6	7	8	9
La Ch. N° 1, donnant un cristal de plomb marchand : 6k,66 à 10 g.									
La Ch. N° 9, donnant un cristal de plomb riche : 3k,66 à 10k,240g.									
Il faudra, pour amorcer à nouveau la batterie, faire le nombre de cristallisations suivant :									
1re Période	4	6	7	7	7	7	7	3	1
2e Période	3	5	5	7	7	7	7	3	1
3e Période	4	6	7	7	7	7	7	3	1
4e Période	3	4	5	6	7	7	7	3	1

Les observations sur cette formation semblent pouvoir se formuler ainsi :

1° Les deux chaudières nos 8 et 9 ne font jamais 7 chaudières

2° Leur nombre est toujours impair (3, 1).

3° Les trois chaudières nos 7, 6, 5 font toujours 7 chaudières.

4° Les deux premières chaudières nos 1 et 2 font un même nombre de chaudières pair, dans les périodes impaires (1re et 3e période), etc.

§ VIII.

On peut encore envisager la formule comme suit :

		1re période	2e période	3e période	4e période.
Chaudières	n° 1	4	3	4	3
—	n° 2	6	5	6	4
—	n° 3	7	5	7	5
—	n° 4	7	7	7	6
—	n° 5	7	7	7	7
—	n° 6	7	7	7	7
—	n° 7	7	7	7	7
—	n° 8	3	3	3	3
—	n° 9	1	1	1	1

Ce qui peut s'écrire, en faisant $m = 3$, comme ci-dessus :

		1re période	2e période	3e période	4e période
Chaudière	n° 1	m + 1	m	m + 1	m
—	n° 2	2 m	2 m — 1	2 m	1 m + 1
—	n° 3	2 m + 1	2 m — 1	2 m + 1	2 m — 1
—	n° 4	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1	2 m
—	n° 5	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1
—	n° 6	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1
—	n° 7	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1	2 m + 1
—	n° 8	m	m	m	m
—	n° 9	1	1	1	1

Les combinaisons sont *toutes les mêmes*, à partir de la 5e, jusqu'à la 9e chaudière, il n'y a de variations qu'*entre les 4 premières*, entre : 1m, 2m, dont les combinaisons en jeu sont : m + 1, 2 m + 1, 2 m + 1, 2m — 1 ; les autres n'existent point. Remarquons en outre que les 1re et 3e périodes sont *identiques;* que la 2e et la 4e période ne *diffèrent* que par le nombre de cristallisations à faire, dans la 2e et la 4e chaudière seulement.

FIN DES NOTES

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE Ier.

Considérations générales.

1re SECTION.

2e SECTION.

3e SECTION.

CHAPITRE II.

Méthodes de désargentation au point de vue général.

1re SECTION.

2e SECTION.

3e SECTION.

DEUXIÈME PARTIE.

EXAMEN DES DIVERS PROCÉDÉS DE LA DÉSARGENTATION DES PLOMBS ARGENTIFÈRES, DANS LEURS CARACTÈRES SPÉCIAUX ET LOCAUX.

CHAPITRE I.

Méthodes de cristallisation.

1re SECTION.

2e SECTION.

3e SECTION.

CHAPITRE II.

Méthodes au zinc.

1re SECTION.

1re SÉRIE. — Procédés au zinc, dans lesquels l'alliage ternaire reste métallique.

1re Classe. — Le zinc est partiellement régénéré.

2e SECTION.

1re SÉRIE. — Procédés au zinc, dans lesquels l'alliage ternaire reste métallique.

2e Classe. — Le zinc est perdu.

3e SECTION.

2e SÉRIE. — Procédés au zinc, dans lesquels les crasses riches sont sulfatées, chlorurées ou oxydées.

1re Classe. — Le zinc est partiellement régénéré.

4e SECTION.

2e SÉRIE. — Procédés au zinc, dans lesquels les crasses riches sont sulfatées, chlorurées ou oxydées.

2e Classe. — Le zinc est perdu.

NOTES FINALES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

CATALOGUE

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

DES NOMS DE SAVANTS, AUTEURS, INGÉNIEURS, INDUSTRIELS, ETC.

DONT IL EST FAIT MENTION DANS CET OUVRAGE.

A.

B.

C.

L.

M.

N.

O.

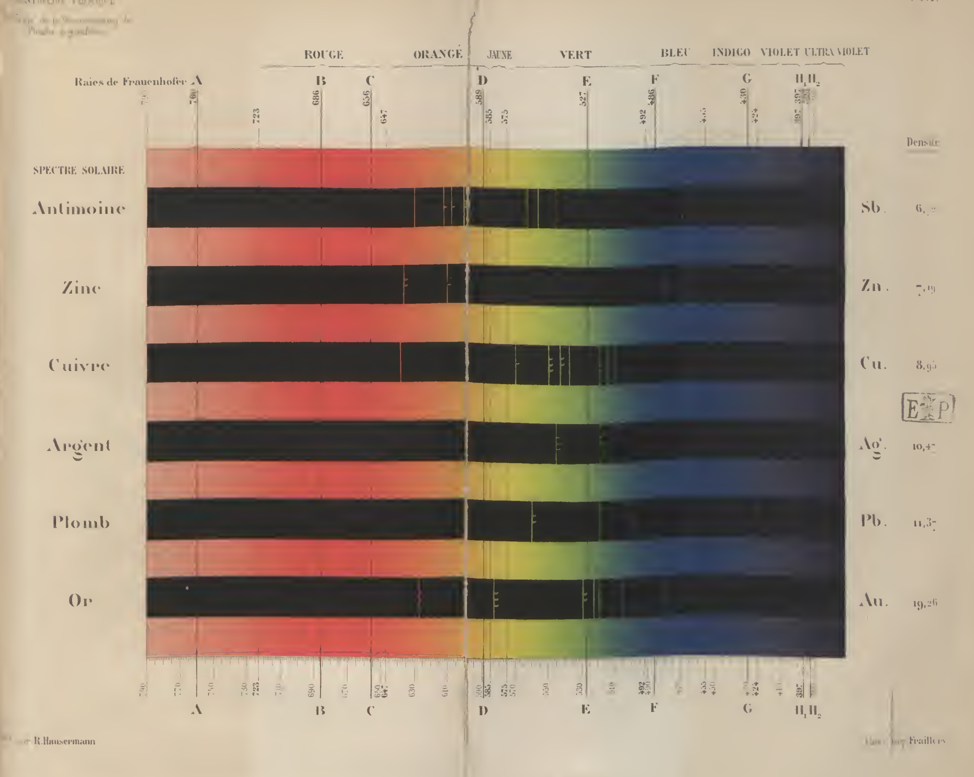
P.

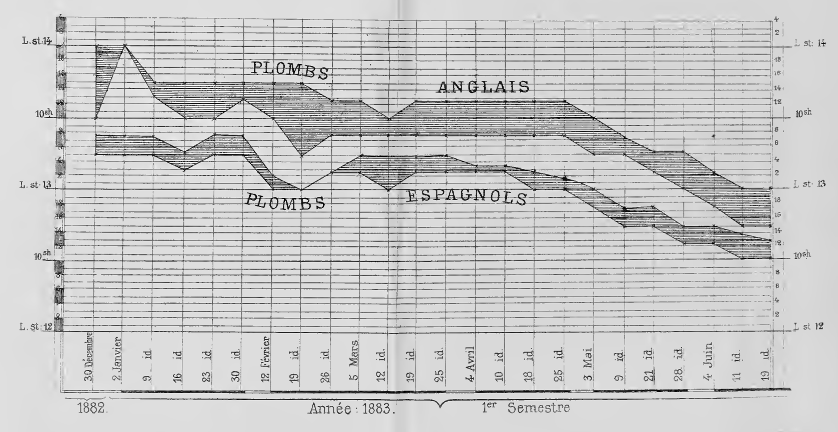
R.

FIN.

ERRATA

PAGES.	LIGNES	AU LIEU DE	LIRE
22	21	à sec, du *nitrate*	à sec, de l'*oxyde*
168	29	179f,04	174fr,42
187	3	figure 64	fig. 65
Id.	Id.	figure 65	fig. 66
202	dernière ligne	note 2. 18gr,432	12gr,432
209	26	1500 degrés	2500 degrés
222	3e ligne du bas en remontant	$^1/_3 = 0,33$	$^1/_2 = 0,50$
223	1	Ce rapport, que nous	Le rapport de la charge au culot que nous
228	18	125	625
279	3	M. Richardon	M. Richardson
300	8e ligne du bas en remontant	Newcastle, nous	Newcastle (398), nous
Id.	3	27fr,45 de houille, elle	27fr,45 de houille (prix de Marseille), elle
302	9	la formule (X), tirée	la formule (X) : $9,50 + 0,16n$, tirée
303	9	25,67 de plomb	25t,67 de plomb
306	4e ligne du bas en remontant à gauche	7ton,78 fer,	7fr,78 fer,
307	7e et 8e ligne du bas en remontant à droite	(So^3), (Co^2)	(SO^3), (CO^2)
311	4e et 5e ligne du bas en remontant	Z, k	k, Z
312	28	1,87 pour 100 de crasses	1,87 pour 100 (371) de crasses
318	6	des crasses	des crasses (372)
324	19	$1,54 + 0,11\ n$, pour	$1,54 + 0,11\ n$ (XV), pour
Id.	22	du zinc, la	du zinc (462), la
340	entre la 6e et la 7e ligne du bas, en remontant	Intercaler cette phrase :	Restitution, à déduire : 23kg,49 de blanc de zinc
359	8	plomb-argentifère	auro-argentifère
374	11	$5,04 + 0,216\ n + ZK$	$5,05 + 0,216\ n + Zk$
Tableau p. 393	case 18, 4e colonne	Co^2,CaO	CO^2,CaO
Id.	— 20 Id.	Co^2,AzH^3	CO^2,AzH^3
XXVI notes.	23	$27,708 + 0,780n$, soit 51fr,10	$27,033 + 0,783\ n$, soit 50fr,43
Id.	25	15,352fr,40	15,129fr,40
XXX	6e ligne du bas, en remont	$27,033 + 0,780\ n$	$27,033 + 0,783\ n$
Id.	3e ligne du bas, en remont	$24,603 + 0,644\ n$	$24,603 + 0,648\ n$
XLVI	8e ligne, dernière col.	(418)	(417)
Id.	22e ligne, avt-dernre col.	$1,89 + 0,035\ n$	$1,89 + 0,085\ n$
Id.	31e ligne, Id.	$0,172 + 0,016\ n$	$1,53 + 0,120\ n$
Id.	dernre ligne, dernre col.	(492)	(489)
XLVII	5	$7,522 + 0,400\ n$	$7,522 + 0,040\ n$
Id.	7	(554)	(534)
Id.	11	$5,492 + 0,148\ n$	$5,492 + 0,156\ n$
Id.	14	$15,185 + 0,086\ k$	$15,185 + 0,086\ n$
LIX	2e case, 1re variante	Total : 301kg	Total : 310kg
Bibliographie LXXVI		Parnel (244)	Parnel (244) (521) (523)

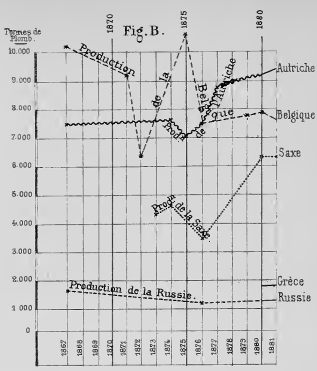

Pl.1.
ROUGE
ORANGÉ
JAUNE
VERT
BLEU
INDIGO
VIOLET
ULTRA VIOLET
Raies de Frauenhofer
A
B
C
D
E
F
G
H_1 H_2
760
723
686
656
647
589
585
575
527
492
486
430
424
397
Densité
SPECTRE SOLAIRE
Antimoine
Sb.
Zinc
Zn.
7,19
Cuivre
Cu.
8,95
Argent
Ag.
Plomb
Pb.
Or
Au.
19,26
790
770
750
730
723
710
690
670
650
647
630
610
590
585
575
570
550
530
492
490
430
424
397
R.Hausermann
Fraillery

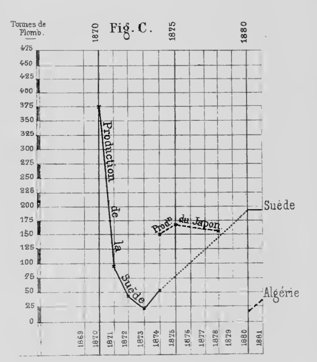


(3506: Auto. Imp. A. Broise ... Paris

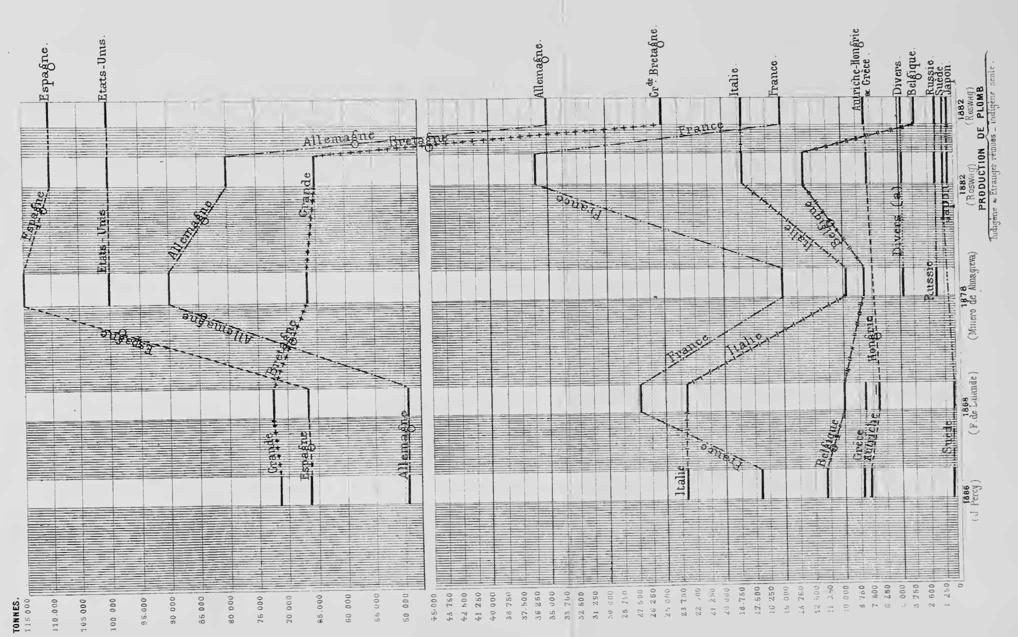
Fig. A.

TONNES DE PLOMB
Années
Production de la Grande Bretagne (Importations comprises)
Espagne avec l'Exportation
Production de l'Allemagne (Importations comprises)
France Importations et Prodon. indigène
France Importations
Production de la France (Importations comprises)
Espagne sans l'Exportation.
Production de l'Italie
France Prodon. indigène
Allemagne
Espagne
France
Nlle. Galles du Sud
Gde. Bretagne
Italie

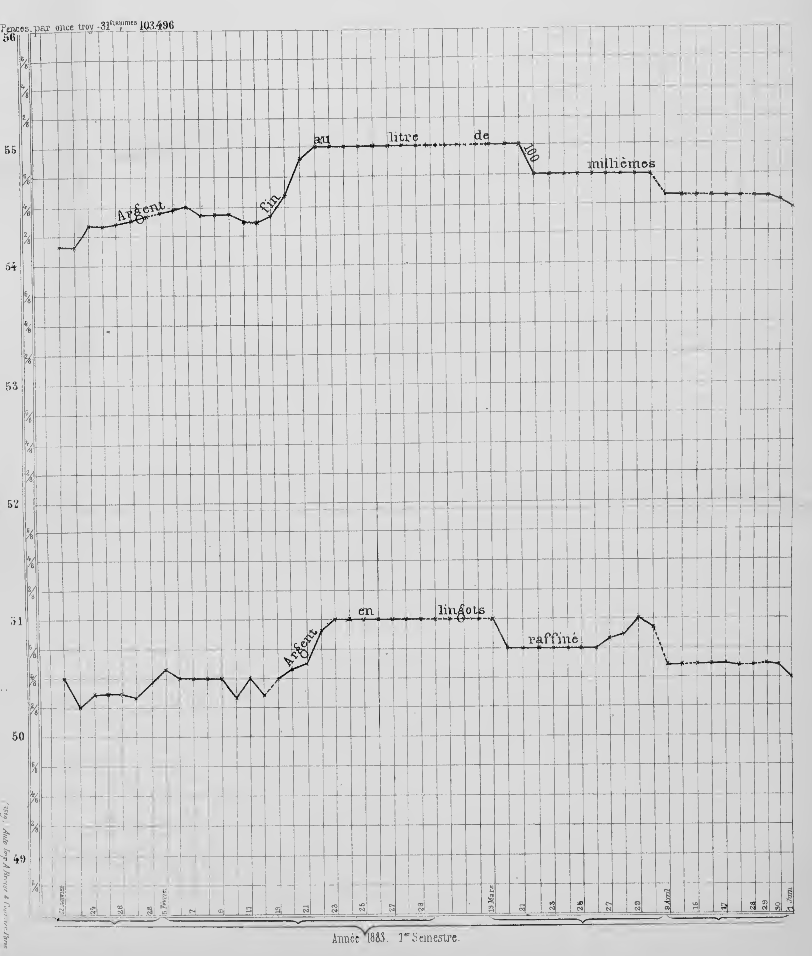




3507 Auto & Imp. A. Broise & Courtier. Paris.



(3508) Auto Imp A. Broise & Courtier Paris.



Auto Imp A.Broise & Courtier Paris